

- **Chapitre I. Notions fondamentales**

LES MESURES

Prérequis

Comme toute science, la chimie doit mesurer les phénomènes qui font l'objet de ses observations. Il existe toujours une limite à la qualité des mesures : cette limite est déterminée par la précision et l'exactitude des instruments de mesure. On doit donc se convaincre que l'expression d'un résultat doit ménager une réflexion sur la marge d'erreur qu'il entraîne.

Prenons un exemple: soit un objet dont on souhaite mesurer la longueur avec un mètre- ruban. Il est évidemment utopique d'espérer une mesure dont la précision soit inférieure au millimètre (p.ex. on peut mesurer une longueur de 15,2 cm, mais il est impossible d'apprécier la longueur au dixième de mm). D'autre part, la qualité de l'instrument (mètre-ruban) est, dans ce cas-ci, toute relative et on peut craindre qu'il existe une erreur sur l'exactitude de la mesure (erreur par excès ou par défaut, le mètre étant relativement souple).

L'expression du résultat sera donc entachée de deux défauts:

- * sa précision sera limitée au millimètre (15,2 cm et non pas 15,23 cm),
- * il subsistera une incertitude quant à l'exactitude de la mesure (15,2 cm avec une marge d'erreur possible de $\pm 0,1$ cm).

Si on souhaite plus de précision, on devra utiliser un instrument plus évolué (ex. un pied à coulisse) et, si cet instrument est de qualité (s'il a été soigneusement étalonné), il fournira aussi une meilleure certitude quant à la mesure (p.ex. il permettra de mesurer au centième de cm: $15,23 \text{ cm} \pm 0,01 \text{ cm}$).

1. LES UNITES DE MESURE

La mesure de toute grandeur s'effectue toujours en relation avec un étalon. Dans l'exemple pris ci-dessus, il s'agit du mètre (ou de ses sous-multiples), grandeur conventionnelle acceptée par tous les états du monde. Une multitude d'autres unités ont aussi dû être définies pour satisfaire au très grand nombre de mesures différentes qui se sont développées en physique aussi bien qu'en chimie. Dans un souci de rationalisation, un système unique d'unités a été adopté : il s'agit du **SYSTEME INTERNATIONAL (SI)** et de ses **Unités de base**.

Grandeur Physique	Symbole de la	Unité S.I.	Symbole de l'unité
Longueur	<i>l</i>	mètre	m
Masse	<i>m</i>	kilogramme	kg
Temps	<i>t</i>	seconde	s
courant électrique	<i>I</i>	ampère	A
Température thermodynamique	<i>T</i>	kelvin	K
Intensité lumineuse	<i>I_v</i>	candel	cd
quantité de matière	<i>n</i>	a	mol

Sur ces grandeurs-étalons s'élaborent toutes les autres unités:

Exemples : une vitesse s'exprime en mètre par seconde $\left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)$

une concentration en moles par litre $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$

effectuée à quelques pour cent près) ? Réponse : $v = 10\text{m}/3\text{s} = 3,33 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

Le nombre 10 affecté d'un exposant (positif ou négatif), multiple de trois est souvent remplacé par un préfixe. Exemple : $2.000 \text{ grammes} = 2 \cdot 10^3 \text{ g} = 2 \text{ kg}$

Ces préfixes sont les suivants :

Multiples			Sous-multiples		
		Symbole			Symbole
10^3	kilo	k	10^{-3}	milli	m
10^6	méga	M	10^{-6}	micro	
10^9	giga	G	10^{-9}	nano	n
10^{12}	téra	T	10^{-12}	pico	p
10^{15}	péta	P	10^{-15}	femto	f

Quelques relations utiles Quelques unités non conventionnelles restent couramment utilisées à ce jour, même si leur usage n'est plus recommandé.

Grandeur	Nom	Symbole	Valeur
distance	Angström	Å	$1\text{Å} = 10^{-10}\text{m} = 0,1 \text{ nm} = 100 \text{ pm}$
énergie	Calorie	cal	$1\text{cal} = 4,184\text{J}$
	électron volt	eV	$1\text{eV} = 1,602189 \cdot 10^{-19}\text{J}$ $\Leftrightarrow 96,485 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Leftrightarrow 8065,5 \text{ cm}^{-1}$
	centimètre moins un	cm^{-1}	$1000\text{cm}^{-1} \Leftrightarrow 1,986 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ $\Leftrightarrow 11,96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Leftrightarrow 0,124 \text{ eV}$
moment dipolaire	Debye	D	$1\text{D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$
pression	Atmosphère	Atm	$1\text{Atm} = 101,325 \text{ kPa} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$
\Leftrightarrow désigne une correspondance.			

Quelques constantes physiques!:

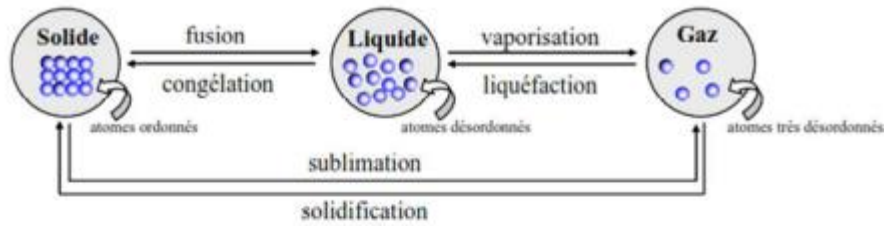
Vitesse de la lumière	c	$2,997925 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	N_A	$6,02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Charge du proton	e	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Charge de l'électron	$-e$	$-1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Faraday	$F = e \cdot N_A$	$9,64846 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	$1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = k \cdot N_A$	$8,31441 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Planck	h	$(6,626075 \cdot 10^{-34} \text{ J.s})$ $(6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J.s})$
Unité de masse atomique	$u = \frac{10^{-3} \text{ kg}}{N_A \text{ mol}}$	$1,66056 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masse de l'électron	m_e	$9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du proton	m_p	$1,67265 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masse du neutron	m_n	$1,67495 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Permittivité du vide	ϵ_0	$8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$
Rayon de Bohr	a_0	$5,29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Constante de Rydberg	R	$2,179908 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
Constante gravitationnelle	G	$6,6720 \cdot 10^{-11} \text{ N.m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$

4- Etats de la matière

La matière, c'est tout ce qui a une masse et occupe un certain espace. Elle est constituée d'atomes qui permettent, par combinaisons multiples, la formation d'un nombre illimité de composés. L'observation directe nous montre que la matière peut se présenter dans trois états physiques : solide, liquide et gaz.

- **Solide** : les molécules ont moins de liberté, leurs mouvements se réduisent à de simples oscillations autour de positions de l'équilibre, cet état est condensé qui peut être ordonné (état cristallin) ou désordonné (état amorphe). un solide possède à la fois un volume et une forme propre.
- **Liquide** : les molécules sont au contact les unes des autres, leurs mouvements sont très limités mais il existe encore une agitation moléculaire et leurs positions relatives se modifient d'une façon continue, ils constituent un état fluide c-à-d déformable. c'est un état condensé et désordonné, un liquide possède un volume propre mais pas de forme propre.
- **Gaz** : les molécules sont très éloignées les unes des autres, d'autant plus que la pression est plus faible, c'est un état non condensé et totalement désordonné un gaz n'a

pas de volume propre, de même les gaz sont doués d'expansibilité : ils occupent tout le volume qui lui est offert..



Exemple :



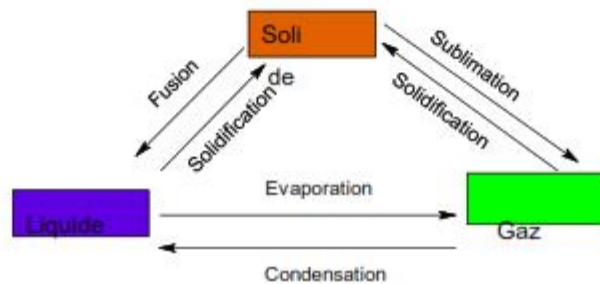
Une substance matérielle peut se trouver dans l'un ou l'autre de ces états suivant les conditions de température et de pression auxquelles elle est soumise. Elle passera d'un état à l'autre en modifiant ces conditions. Ainsi, par un abaissement de la température, l'eau liquide se transforme en un solide, la glace, au cours d'un changement de phase¹. Ce phénomène est inversible. Il s'observe également lorsque de l'eau et du sel sont mélangés, mais dans ce cas, la transition de la phase liquide vers la phase solide s'observera à une température plus basse.

5) Changement d'état de la matière :

Toute substance pure peut exister sous les trois états fondamentaux de la matière en fonction de la température T et de la pression P : état solide, état liquide et état gazeux.

Le passage

entre états est représenté dans le schéma ci-dessous :



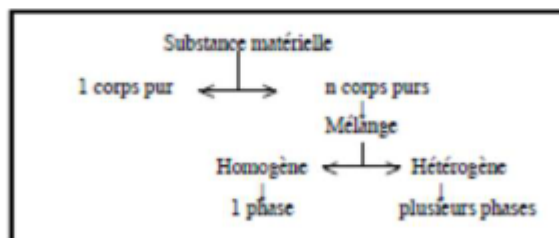
6- Les mélanges.

Les mélanges sont des échantillons de matière constitués de plusieurs "corps purs". L'air, les jus de fruits, l'eau salée sont des mélanges. L'observation montre que les gaz se mélangent spontanément, ils sont miscibles. De même, certains liquides sont miscibles (l'eau et l'alcool par exemple); certains solides peuvent se dissoudre dans des liquides (le sucre se dissout dans l'eau). Nous obtenons ainsi à partir de deux corps purs, une seule phase homogène. Nous l'appelons homogène parce que si nous prélevons des échantillons de ce mélange, aussi petits soient ils et quel que soit l'endroit où nous les prélevons, les propriétés de ces échantillons sont les mêmes.

Ces "mélanges homogènes" sont désignés sous le nom de solution. Le plus souvent il s'agira de solutions liquides, bien qu'il existe également des solutions solides. On pourra extraire de ce mélange les corps purs, au moyen de techniques de séparation. Dans le cas d'une solution d'eau salée, après évaporation de l'eau, on retrouve le sel inaltéré.

Par ailleurs, d'autres liquides tels l'eau et l'huile, ne se mélangent pas. Dans ce cas, on verra apparaître deux phases distinctes séparées par une interface¹. Des corps qui ne se mélangent pas constituent un mélange hétérogène. Même lorsque ces liquides sont finement dispersés l'un dans l'autre le mélange reste hétérogène; on parle dans ce cas d'une émulsion. Le mélange de solides, même finement dispersés et broyés en poudre, forme des mélanges hétérogènes.

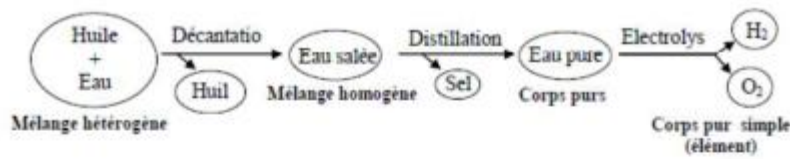
Il est toujours possible de séparer les mélanges en leurs constituants initiaux par un processus physique. Schématiquement:



7. Les corps simples et les corps composés

Parmi les réactions possibles, il existe des réactions de décomposition. Ces réactions se produisent par exemple lorsqu'un corps pur est soumis à une augmentation de la température, ou à un courant électrique. Dans ce cas, le réactif est unique, mais plusieurs produits de décomposition peuvent apparaître. C'est le cas de l'eau soumise à un courant électrique lors de l'électrolyse. Cette électrolyse produit deux corps purs

Exemple :



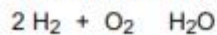
8) Notions d'atome, molécule, mole et Nombre d'Avogadro

L'atome : composant de la matière, la plus petite particule possible d'un élément est l'atome John Dalton 1807 du latin : atomus et du grec : atomos qui signifie la partie indivisible.

Molécule : une molécule est un groupe de plus de deux atomes liés entre eux par des liaisons fortes (liaisons covalentes), c'est la plus petite partie d'un composé qui a les mêmes propriétés. Une molécule est caractérisée par sa formule moléculaire et sa masse molaire moléculaire

9. Notion de Masse Atomique

Les atomes et molécules ont des masses extrêmement petites, hors de portée (et de loin) des balances les plus sensibles; il n'y a donc que peu d'intérêt pratique à les déterminer. Par contre, il est de toute première importance de connaître les masses relatives des divers atomes et molécules puisque, dès le moment où la stoechiométrie d'une réaction est définie, on peut déduire les proportions massiques des réactifs à mettre en jeu et des produits que l'on espère obtenir. Encore une fois, dans la réaction :



10. Notion de Masse Moléculaire

Une fois définie la masse atomique des éléments, il est aisé de passer à la notion de masse moléculaire qui est tout simplement la somme des masses atomiques des constituants de la molécule.

Molécule	Masses atomiques	Masse moléculaire
H ₂	H = 1	2
O ₂	O = 16	32
H ₂ O	O = 16 2 H = 2	18

10.1 La mole, le nombre d'Avogadro (N_A) :

La grandeur utilisée par les chimistes pour spécifier la quantité d'éléments ou de composés chimiques est appelée 'quantité de matière'. La quantité de matière est définie comme étant proportionnelle au nombre d'entités élémentaires d'un échantillon, la constante de proportionnalité étant une constante universelle identique pour tous les échantillons. L'unité de quantité de matière est appelée la mole, symbole mol, et la mole est définie en fixant la masse de carbone 12 qui constitue une mole d'atomes de carbone 12. Par un accord international, cette masse a été fixée à 0,012 kg, c'est-à-dire 12 g.

Exemple :

Entité	Masse (atom. ou	1 mole =
O	16	16 g
H	1	1 g
Cl	35,5	35,5 g
O ₂	32	32 g
H ₂ O	18	18 g
C ₂ H ₅ OH	46,07	46,07

10.2 . Le nombre d'AVOGADRO.

Le nombre d'atomes compris dans une mole d'atomes ou le nombre de molécules contenues dans une mole de molécules est "astronomiquement" grand ! Il n'a pu être déterminé qu'assez récemment et nous préciserons ce point plus loin. Il s'exprime par le nombre d'Avogadro qui vaut :

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ entités.mol}^{-1}$$

10.3 Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire Masse molaire, masse atomique:

La masse molaire d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément.
La masse molaire d'un composé moléculaire est la somme des masses molaires des éléments constitutants

Calcul de masse molaire :

Masse molaire d'H : $M(\text{H}) = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{g} \times N_A = 1,0079 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire d'O : $M(\text{O}) = 2,657 \cdot 10^{-23} \text{g} \times N_A = 16 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire de H₂O : $M(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{O}) + 2 \cdot M(\text{H}) = 18,02 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La masse atomique :

Masse atomique = N_A x masse d'un seul atome (g/mol)

Unité de masse atomique (uma, u) :

Elle représente 1/12 éme de la masse d'un atome neutre du l'isotope carbone-12 (¹²C) dans son état fondamental

$$1 \text{ uma} = 1 \text{ u} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = \frac{12 \text{ g/mol}}{N_A} \cdot \frac{1}{12} = 1,6605402 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

Masse d'un atome de carbone-12 (¹²C) = 12 uma

Volume molaire :

- Le volume molaire (V_m) est le volume occupé par une mole de substance, il

$$V_m = \frac{V}{n}$$

dépend de l'état de la substance

Comme $n = \frac{m}{M}$ donc $V_m = \frac{V}{\frac{m}{M}} = \frac{M \cdot V}{m}$ or $\frac{V}{m}$

- cas des liquides : acide sulfurique H₂SO₄ $V_m = 53,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- cas des Gaz : une mole de gaz occupe un volume de 22,414 litre, $V_m = 22,414 \text{ L/mol}$ dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1$

11- Expression de la concentration d'une solution

L'étude des réactions chimiques en solution se ramène à celle des équilibres qui s'y produisent. Cette notion est une notion quantitative. Pour exprimer quantitativement ces équilibres, il faut savoir exprimer les concentrations des différentes espèces en solution à l'équilibre.

Dans un premier temps nous allons définir la notion du nombre de mole « n ».

Le nombre de mole « n » : selon les données en masse ou en volume, deux formules permettent de convertir une masse exprimée en gramme (g) ou un volume exprimé en litre (L) en nombre de moles (mol) est inversement. Conversion d'une masse en nombre de moles : $n \text{ (mol)} = m \text{ (g)} / M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$

Conversion d'un volume en nombre de moles : $n \text{ (mol)} = v \text{ (L)} / V_m \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}$

11-1 Concentration molaire ou molarité « CM ou M »

Cette concentration est définie comme la quantité de matière, exprimée en nombre de moles, de soluté par litre de solution

$$C_M \text{ (mol/L)} = \frac{\text{quantité de matière de soluté}}{\text{volume de solution}} = \frac{n \text{ (mol)}}{V \text{ (L)}}$$

11-2 Concentration massique « Cm »

Elle est définie comme le nombre de grammes de soluté par litre de solution.

$$C_m \text{ (g/L)} = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{litre de solution}} = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (L)}} \quad \Leftrightarrow \quad C_m = C_M \times M$$

11-3 Molalité « m »

La molalité indique le nombre de moles du soluté par kilogramme de solvant. Elle n'est que très rarement utilisée, mais recommandée lors de mesures de concentrations indépendantes de la température.

$$m \text{ (mol/Kg)} = \frac{\text{nombre de mole}}{\text{masse du solvant}} = \frac{n \text{ (mol)}}{m_{\text{solvant}} \text{ (Kg)}}$$

11-4 Normalité « N »

La normalité (ou concentration normale) indique la relation entre le nombre d'équivalent-gramme 'E' de soluté et le volume de la solution.

$$N \text{ (eq.g/L ou N)} = \frac{\text{équivalent gramme de soluté}}{\text{litre de solution}} = \frac{n_e}{V \text{ (L)}} = \frac{x/E}{V}$$

Avec : - n_e : nombre d'équivalent-gramme

- x : nombre de gramme de soluté

- $E = M/Z$ (M : masse molaire du soluté et Z : la valence)

De plus, il existe une relation entre la normalité et la molarité donnée somme suit

$$N \text{ (eq.g.L}^{-1} \text{ ou N)} = Z \times C_M$$

Il faut noter que l'équivalent-gramme est une notion qu'on applique aux réactions acide-base et d'oxydoréduction.

Dans le cas des acides : Z correspond au nombre H^+

Exemple : HCl $Z = 1$ $E(HCl) = 36,5/1 = 36,5 \text{ g}$
 H_2SO_4 $Z = 2$ $E(H_2SO_4) = 98/2 = 49 \text{ g}$

Dans le cas d'une base : Z correspond au nombre OH^-

Exemple : $NaOH$ $Z = 1$ $E(NaOH) = 40 \text{ g}$
 $Mg(OH)_2$ $Z = 2$ $E(Mg(OH)_2) = 58,3/2 = 29,15 \text{ g}$

Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction : Z correspond au nombre d'électron mis en jeu

Exemple : $KMnO_4 = K^+ + MnO_4^-$

$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$ $E(KMnO_4) = 206/5 = 41,2 \text{ g}$

11.5- Concentration normale ou Normalité

Concentration normale (ou **normalité**) : Elle est reliée au nombre d'équivalent-grammes de soluté dans la solution et au type de réaction chimique considérée. Dans le cas des réactions acide-base, l'équivalent-gramme est le nombre de protons échangeables alors que dans les réactions d'oxydo-réductions, il s'agit du nombre d'électrons. La normalité N est donnée par le nombre d'équivalent-grammes de soluté (n d'éq) par litre de solution (éq.g/l) ou N. Toute fois elle existe une relation entre la normalité (N) et la molarité (M) : **N=n d'éq. M**

11.6 Titre massique « T »

Le titre massique correspond à la masse en gramme de soluté dissout par millilitre de solution.

$$T \text{ (g/mL)} = \frac{\text{masse de substance}}{\text{millilitre de solution}} = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (mL)}}$$

11.6 Pourcentage en masse ou en volume « % »

On les obtient par les formules :

$$\% = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de la solution}} \cdot 100$$

et

$$\% = \frac{\text{volume de soluté}}{\text{volume de la solution}} \cdot 100$$

11.7 Densité d'une solution « d »

Dans le cas d'une solution aqueuse la densité (sans unité) est déterminée à partir de la masse volumique de la solution sur la masse volumique de l'eau.

$$d = \frac{\text{masse volumique de solution}}{\text{masse volumique de l'eau}} = \frac{\rho_{\text{solution}} (\text{g/cm}^3)}{\rho_{\text{eau}} (\text{g/cm}^3)} \quad \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$$

Dans le cas de gaz:

$$d = \frac{\text{masse volumique du gaz}}{\text{masse volumique de l'air}} = \frac{\rho_{\text{gaz}} (\text{g/cm}^3)}{\rho_{\text{air}} (\text{g/cm}^3)} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29}$$

11.8 Fraction molaire(ou massique) d'un constituant i « Xi »

Elle est définie comme le rapport du nombre de moles (ou massique) du constituant "i" par le nombre de moles total (ou masse totale) "j" de tous les constituants présents dans la solution. La fraction molaire n'a pas d'unité.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_j} \quad \text{avec} \quad \sum X_i = 1$$

Si on a une solution constituée de deux composés ; le soluté (A) et le solvant (B).
On aura :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \text{avec dans toute la solution:} \quad X_A + X_B = 1$$

Remarque : Une autre façon parfois utile est la fraction massique d'un constituant notée

« x_i ». Elle est indépendante de la température et de la pression. La fraction massique est reliée à la fraction molaire par la relation :

$$x_i = \frac{m_i}{\sum m_j} = \frac{X_i \cdot M_i}{M}$$

Avec : M et M_i la masse molaire du constituant i et moyenne du mélange respectivement

12- Dilution

Par définition la dilution consiste à préparer, à partir d'une solution mère concentrée, une solution fille dont la concentration est moindre. Le plus souvent la méthode de dilution consiste à introduire, à l'aide d'une pipette, un volume déterminé de solution mère dans une fiole jaugée, de volume connu, et ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge. Ainsi, il est envisageable de calculer la concentration ou le volume d'une solution mère (état initial) ou fille (état final) via la formule :

$$C_{mère} \cdot V_{mère} = C_{fille} \cdot V_{fille}$$

IL faut savoir que cette formule résulte sur la base que le nombre de moles de solutés présent dans la solution fille diluée est le même que dans la solution mère concentrée.

De plus, il faut retenir qu'il est envisageable d'introduire la notion de **facteur de dilution** noté « **F** ». Il est défini comme le nombre de fois que l'on dilue la solution mère pour préparer la solution fille.

$$F = \frac{C_{mère}}{C_{fille}} = \frac{V_{fille}}{V_{mère}} \quad \text{avec } F > 1$$

13- Quantité de matière d'une espèce gazeuse

On se limitera aux gaz parfaits décrits par la relation : $PV = nRT$

Avec : - P : pression exprimée en pascal (Pa)

- V : volume exprimé en m^3

- T : température exprimée en kelvin (K)

- n : quantité de matière exprimée en mole (mol)

- R : constante des gaz parfaits = $8,31 \text{ Pa} \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

$$= 0,82 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

Pour rappel : 1 bar = 1 atm = 10^5 Pa et $T(K) = (^\circ C) + 273$

$$1\text{m}^3 = 10^3 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ L et } 1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3 = 10^6 \text{ mL}$$

Une autre façon appropriée est d'utiliser la pression partielle (P_i) des gaz, qui est, pour chaque composant, la pression qu'il exercerait s'il occupait seul le volume total disponible. Selon la loi de Dalton sur les pressions partielles, dans un mélange de plusieurs composants, la pression totale

$$P_T = P_i \text{ donc } X_i = P_i/P_T$$

De même il est possible de déterminer la quantité de matière via le volume molaire V_m . Ce dernier est employé pour les gaz et dépend donc des conditions de température et de pression. A la pression de 1 bar, il est égal à 22,71 dm³/mol à 0°C (conditions normales) et

24,78 dm³/mol à 25°C (conditions standards). A retenir que le volume molaire (V_m) et la masse d'une espèce gazeuse sont reliés à la densité d du gaz par rapport à l'air via la relation :

$$d = M / \rho_{\text{air}} \cdot V_m$$

- **[Chapitre 2 : Introduction : Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité](#)**

2) Introduction : Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité

Les expériences de Faraday sur l'électrolyse, suggère une relation entre matière et électricité. Il en résulte deux lois :

- a) La masse d'un élément qui apparait a une électrode est proportionnelle a la quantité d'électricité mise en jeu.
- b) Si q est la quantité d'électricité liée a l'apparition d'un atome d'hydrogène, q , $2q$, $3q$,..., nq sont les quantités d'électricité associées respectivement aux atomes qui se combinent a 1, 2, 3, ..., n atomes d'hydrogène. Nombres entiers, électricité décomposée en particules élémentaires contenues dans les atomes.

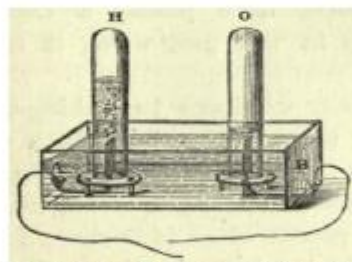
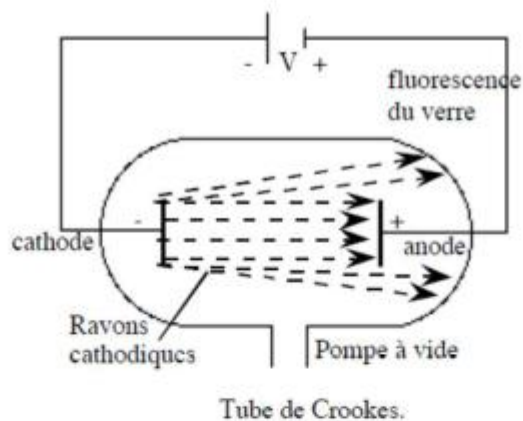


Fig.2. La décomposition de l'eau par le courant, principe du voltamètre. [Faraday, *On the Various Forces of Matter*, 1860]

2.1. La découverte de l'électron

Lorsqu'on établit une forte différence de potentiel (10.000V) entre deux électrodes métalliques placées aux extrémités d'une ampoule en verre contenant un gaz et dans lequel on peut abaisser la pression (tube de Crookes), on observe divers phénomènes.



- A pression atmosphérique, le courant ne passe pas. Le gaz n'est donc pas conducteur d'électricité.

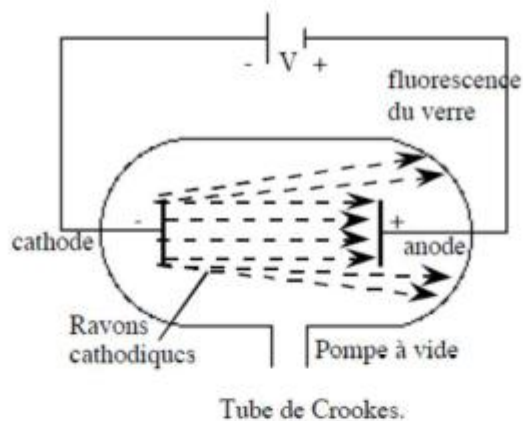
- Pour une pression comprise entre 0,1 et 0,01 atmosphère, le gaz devient luminescent.

- Pour une pression inférieure à 0,01 atmosphère, le verre de l'ampoule opposé à l'électrode négative (la cathode) devient fluorescent. Cette fluorescence s'interprète comme le résultat de l'impact de rayons provenant de la cathode, ce sont les **rayons cathodiques**.

- Si on place une hélice sur le trajet des rayons, cette hélice entre en mouvement. Cette expérience montre que le rayonnement cathodique est en réalité un flux de particules capables par leur impact de communiquer un mouvement à un objet. Ces particules ont donc une masse.

- Si on place l'ampoule dans un champ magnétique ou électrique, le flux de particules est dévié. Cette déviation montre que ces particules sont dotées d'une charge négative.

Grâce aux lois de l'électromagnétisme, J.J. Thomson (1897) a pu déterminer le rapport entre la charge et la masse de l'électron. Quelques années plus tard en 1909, R.



- A pression atmosphérique, le courant ne passe pas. Le gaz n'est donc pas conducteur d'électricité.

- Pour une pression comprise entre 0,1 et 0,01 atmosphère, le gaz devient lumineux.

- Pour une pression inférieure à 0,01 atmosphère, le verre de l'ampoule opposé à l'électrode négative (la cathode) devient fluorescent. Cette fluorescence s'interprète comme le résultat de l'impact de rayons provenant de la cathode, ce sont les **rayons cathodiques**.

- Si on place une hélice sur le trajet des rayons, cette hélice entre en mouvement. Cette expérience montre que le rayonnement cathodique est en réalité un flux de particules capables par leur impact de communiquer un mouvement à un objet. Ces particules ont donc une masse.

- Si on place l'ampoule dans un champ magnétique ou électrique, le flux de particules est dévié. Cette déviation montre que ces particules sont dotées d'une charge négative.

Grâce aux lois de l'électromagnétisme, J.J. Thomson (1897) a pu déterminer le rapport entre la charge et la masse de l'électron. Quelques années plus tard en 1909, R.

Millikan détermine la charge de l'électron en étudiant le mouvement de fines gouttelettes d'huiles électrisées entre les armatures d'un condensateur¹.

La charge de l'électron est, en valeur absolue, la plus petite charge électrique qui puisse exister. Toute charge électrique sera donc, en valeur absolue, un multiple entier de celle de l'électron. Les chimistes l'utilisent souvent comme unité et la désignent par le symbole "e".

Caractéristiques de l'électron:

masse (m) = $9,11 \cdot 10^{-31}$ kg charge(-e) = $-1,602 \cdot 10^{-19}$ C (coulomb).

2.2 - Expérience de Millikan (1908) : Détermination de la charge |e| de l'électron et déduction de sa masse

Quelques années plus tard, Robert Millikan a pu déterminer la valeur de la charge de l'électron, en étudiant les mouvements d'une gouttelette d'huile électrisée entre les plaques d'un condensateur horizontal. La valeur absolue de cette charge électrique représente la plus petite charge électrique que puisse porter une particule c'est la charge élémentaire de l'électron. Toute charge électrique ne peut être, en valeur absolue, qu'un multiple entier de celle de l'électron, aucune charge plus petite n'a été trouvée jusqu'à présent (c'est la charge élémentaire). |e| Est identifiée à la valeur absolue de la charge de l'électron qui est négative :

$$|e| = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

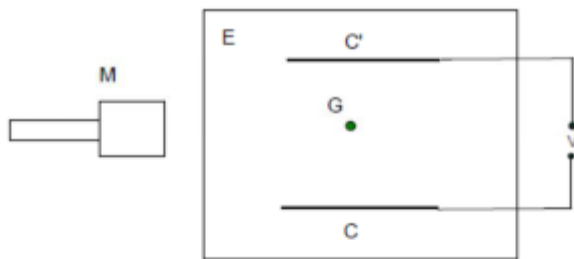
(coulombs)

Charge de l'électron = $-e = q = -1,60217733 \cdot 10^{-19}$

Coulomb ou C Une mole d'électrons à une charge

$$Q = -e \cdot N_A = -1,60217733 \cdot 10^{-19} \cdot 6,0221367 \cdot 10^{23} = -96485,31 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le Faraday = charge par mole, $1F = +96485,31 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$



Expérience de Millikan (1908)

C, C' : plaques métalliques entre lesquelles existe un champ électrique variable

G : gouttelette d'huile électrisée

E : enceinte vidée d'air

M : microscope d'observation

Le mouvement naturel de chute libre de la gouttelette d'huile est modifié.

Connaissant le rapport l'électron e/m et la charge élémentaire : $|e|$, il est aisé de déduire la masse de

L'électron

$$|e|/m = 1,759 \cdot 10^{11} \text{ C.Kg}^{-1} = A$$

$$|e| = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C donc } m = \frac{A}{|e|} = \frac{1,759 \cdot 10^{11}}{1,60217733 \cdot 10^{-19}}$$

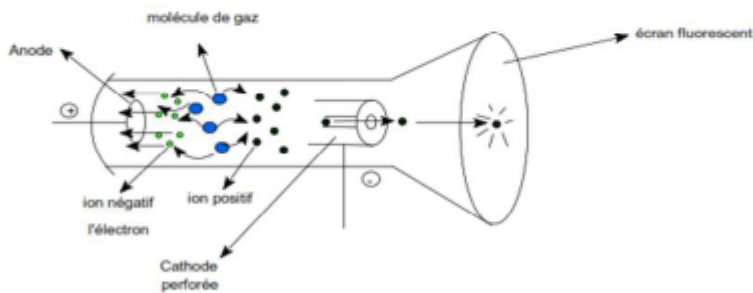
$$m_e = 9,109 3897 \cdot 10^{-31} \text{ Kg ou encore } 0,00055 \text{ u}$$

2.3- Proton : expérience de Goldstein : mise en évidence de la charge positive du noyau

La découverte de l'électron, particule négative constituant élémentaire de l'atome, pose la question de sa contrepartie positive, puisque la matière est globalement neutre. Des rayons anodiques ou «!rayons canaux!» ont également été détectés. Il s'agit là aussi de particules de matière. Leur charge électrique est positive, mais leur masse est beaucoup

plus importante. Leurs caractéristiques varient en fonction de la nature du gaz introduit, mais sont indépendantes de la nature des électrodes. On en déduit que ces particules ne sont pas émises par l'anode, mais qu'elles se forment au sein du gaz, lors de collisions avec les électrons émis par la cathode. Parmi les particules détectées nous ne retiendrons que la plus légère, celle que l'on obtient en introduisant de l'hydrogène dans l'ampoule. Cette particule a en valeur absolue la même charge que l'électron, mais sa masse est 1837 fois plus importante que celle de l'électron. Comme elle est la première dans l'ordre des masses observées E. Rutherford a proposé de l'appeler proton (du grec protos).

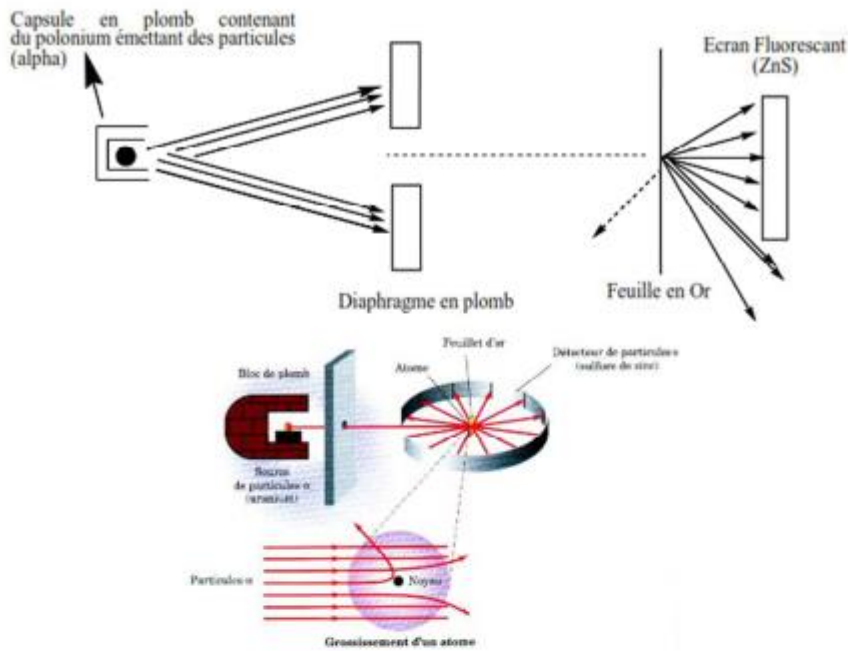
Caractéristiques du proton: masse = $1,6726 \cdot 10^{-27}$ kg
charge (+e) = $1,602 \cdot 10^{-19}$ C (coulomb).



Expérience de Goldstein

2.4. L'expérience de Rutherford (1911)

En exposant une mince feuille (0,0004mm) d'or au rayonnement produit par un échantillon de polonium, on peut déterminer au moyen d'un écran à scintillation la trajectoire parcourue par chacune des particules et ainsi analyser leur mouvement.



On observa que la plupart des particules traverse la feuille sans être déviées. Un petit nombre cependant est fortement dévié, voire renvoyé en arrière. Rutherford interprète ces observations de la manière suivante:

- Les particules qui traversent la feuille sans subir de déviation n'ont rencontré aucun obstacle sur leur trajet. La feuille d'or est donc constituée en grande partie d'un vide de matière!!
- Les particules qui sont déviées sont entrées en interaction avec les constituants de l'or. L'importance des déviations s'explique par une interaction avec des particules lourdes, porteuses d'une charge positive très élevée.

En conséquence la matière est constituée d'atomes dont la masse et la charge positive sont concentrées dans des volumes de très petite dimension. Ces volumes sont occupés par les **noyaux** des atomes. Par rapport à leur dimension, ces noyaux sont très distants les uns des autres.

La masse et la charge de ces noyaux s'interprètent aisément si on admet qu'ils sont constitués de l'association de protons et de neutrons. Ces protons et neutrons, constituants du noyau, sont des **nucléons**.

Pour expliquer ces résultats observés, Rutherford évolue le rayon du noyau (r_n) assimilé à une sphère rigide et le rayon de l'atome (r_a) : il trouve que :

$$r_n = 10^{-14} \text{ m et } r_a = 10^{-10} \text{ m}$$

Le rapport $r_a/r_n=10^4$ ceci montre que le rayon de l'atome est 10000 fois plus grand que le rayon du noyau donc :

- La valeur du rapport r_a/r_n très grande et les dimensions des particules (α) très petites font que la probabilité de rencontre entre particules (α) et noyaux de la feuille d'or est très faible à cause de vide qui existe entre eux.
- Les particules (α) qui ne rencontrent pas les noyaux face à face mais de côté sont

déviés

- Une très petite proportion des particules (α) revient en arrière lorsqu'elle frappe de plein fouet le noyau (rencontre face à face)
- La structure de l'atome est dite «**lacunaire**» puisque l'électron est très loin du noyau.

Constitution du noyau atomique

2.5 Le modèle de l'atome de Rutherford

L'ensemble des expériences que nous venons de présenter permet de construire un nouveau modèle de l'atome. Il décrit l'atome comme constitué de:

- **Un noyau chargé positivement** dans lequel est concentrée toute la masse. Ce noyau contient des protons en nombre Z et des neutrons en nombre N . Sa charge totale vaut $+Ze$. Le nombre Z est appelé numéro atomique et la somme $Z + N = A$ est appelé le nombre de masse de l'atome. La dimension du noyau est de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-15} m.

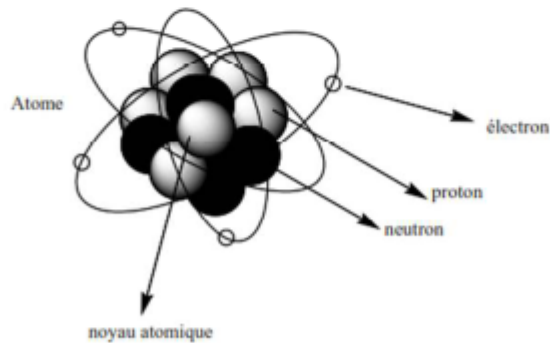
- **Des électrons chargés négativement et très légers** par rapport au noyau (un électron est 1837 fois plus léger que le proton). Ces électrons sont au nombre de Z. Ils assurent ainsi la neutralité électrique de l'atome et ils évoluent autour du noyau en formant le nuage électronique. Le comportement des électrons au sein de l'atome sera décrit dans un chapitre suivant.

Dans cette nouvelle image de l'atome, un type d'atome se voit caractérisé par deux nombres, le nombre de protons Z et le nombre de neutrons N. On appelle nucléide l'ensemble des atomes définis par un couple de ces valeurs. On a dénombré quelque trois cents nucléides naturels. La composition du noyau de chaque nucléide est ainsi fixée de manière univoque. En pratique, on se réfère à un nucléide par son symbole chimique X, par son numéro atomique Z et par son nombre de masse $A = Z + N$ en écrivant:



par exemple ${}^{12}_6 C$ signifie que ce nucléide est du carbone constitué de six protons, de six neutrons et de six électrons. Son ion positif s'écrira ${}^{12}_6 C^+$. Un autre exemple ${}^{19}_9 F^-$.

Ce modèle atomique permet de préciser le modèle de Dalton mais aussi d'envisager des situations nouvelles.



2.6 Isotopes d'un élément chimique :

Si deux atomes possèdent le même numéro atomique (Z) mais des nombres de neutrons différents (N), on dit alors que l'élément présente des isotopes. En effet les

Le défaut de masse de la réaction nucléaire $\Delta m = \sum m(\text{Produits}) - \sum m(\text{réactifs})$
si $\Delta m < 0$ donc $\Leftrightarrow \Delta E < 0$ l'énergie est dégagée (libérée)

2.10 Energie de liaison (cohésion) par nucléon :

L'équivalence énergétique du défaut de masse, donné par la relation d'Einstein ($\Delta E = \Delta m C^2$), représente l'énergie de liaison (cohésion) des nucléons dans le noyau

Un noyau donné contient A nucléons (protons Z + neutrons (A-Z))

E/A : est l'énergie moyenne de liaison par nucléon

1 eV : énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel (dpp) de 1V sur 1 m avec $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ J, C= vitesse de la lumière (célérité de la lumière) dans le vide $2,997925 \cdot 10^8 \approx 3 \cdot 10^8$ m/s

La masse de 1 uma ($1,66056 \cdot 10^{-27}$ Kg) correspond à une énergie $931,49 \cdot 10^6$ eV = 931,49 MeV.

2.11 Stabilité des noyaux :

a- Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston

La stabilité d'un noyau est d'autant plus élevée que l'énergie de liaison par nucléon est grande, elle est voisine de 8 MeV/nucléon pour la plupart des noyaux stables

Exemple :

Pour l'uranium ^{235}U :

$$E/A = \frac{(1,91394) \cdot C^2 \cdot 1,66056 \cdot 10^{-27}}{1,6 \cdot 10^{-19}} / 235$$

E/nucléon (l'uranium ^{235}U) = 7,605 MeV

La courbe d'Aston ci-dessous montre la variation de $E_{\text{liaison}} / \text{nucléon}(A)$ en fonction de nombre A du noyau

Entre $20 \leq Z \leq 84$ les noyaux sont peu stables $N > Z$, il faut plus de neutrons pour compenser la répulsion électrostatique du proton, Tout les noyaux pour les quels $Z \geq 84$ les noyaux sont très instables ils sont radioactifs (émission α)

2.12 Isotopes stables et instables :

Il existe 331 isotopes naturels dont 279 sont instables, et le reste sont radioactifs, l'expérience à montré que la stabilité des nucléides est liée à la parité des deux nombres Z et N ou à l'un des deux, le tableau représente les isotopes naturels stables

Nombre de masse A	Nombre de proton Z	Nombre du nucléide
Pair	Pair	168
	Impair	4*
Impair	Pair	57
	Impair	50

4* : ${}^2_1\text{H}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$, ${}^{14}_7\text{N}$

2.13 Nombres magiques :

Les noyaux qui possèdent 2, 8, 20, 50, 82 et 126 protons ou neutrons sont particulièrement stables, et le nucléide correspondant est abondant dans la nature. Ces nombres sont appelés nombres magiques

Exemple : d'élément chimique stable

Nucléide	${}^{16}_8\text{O}$	${}^{40}_{20}\text{Ca}$	${}^{208}_{82}\text{Pb}$
Numéro atomique Z	8	20	82
Nombre de neutrons	8	20	126

3. Radioactivité naturelle (rayonnements)

La radioactivité, découverte en 1896 par Henri Becquerel, est un phénomène physique naturel au cours duquel des nucléides instables (nucléides présentant un excès en neutrons ou en protons) se désintègrent en émettant des particules subatomiques et des rayonnements électromagnétiques. Comme le signalait Marie Curie, qui reçut le prix Nobel pour ces travaux de pionnier dans ce domaine « *la radioactivité est une propriété atomique de la matière qui peut fournir un moyen de recherche de nouveaux éléments* ».

La radioactivité est une réaction dite nucléaire car elle concerne le noyau de l'atome par opposition aux réactions chimiques qui ne concernent que le cortège électronique sans modifier le noyau. Il faut savoir que tous les nucléides qui comportent plus de 83 protons sont radioactifs. En outre, bon nombre d'isotopes radioactifs qui ne se trouvent pas à l'état naturel sur terre, ont été obtenus en laboratoire. Ainsi, un nucléide peut se transformer ou se désintégrer de façon :

spontanée, non provoquée, on parlera alors d'une radioactivité naturelle

non spontanée, provoquée, on parlera alors d'une radioactivité artificielle

La radioactivité résulte de l'instabilité des noyaux de certains éléments naturels, c'est la radioactivité naturelle.

La transformation d'un noyau vers un autre noyau s'appelle transmutation radioactive

On distingue deux types de transmutation

Si l'atome est instable le noyau va se transformer au cours de temps pour acquérir un état plus stable, cette transformation est appelée désintégration, cette désintégration est accompagnée en général par des émissions de rayonnement se processus est appelé radioactivité.

Remarque : lors de la désintégration nucléaire il y a conservation du nombre de charge Z et du nombre de masse A c'est le principe de conservation.



3.1 Etat d'énergie du noyau

En 1905, Einstein postule que la masse est une des formes qui peut prendre l'énergie. Il en résulte qu'à toute particule au repos de masse « m » lui correspond une énergie : $E = m \cdot c^2$ (c : célérité de la lumière = $2,98 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Ainsi, pour le noyau qui contient Z protons et N (= A-Z) neutrons, lui correspond une énergie :

$$E = m_{(A,Z)} \cdot c^2 = [(Z \cdot m_p + N \cdot m_n) - m] \cdot c^2$$

↑
↑
↑

masse réelle (donnée) masse théorique (calculée) défaut de masse

Ce défaut de masse (m) se retrouve sous forme d'énergie de liaison ou de cohésion (E_L) des nucléons (A). De sorte que la formation d'un noyau à partir de ses constituants s'accompagne d'une perte de masse, donc d'un transfert d'énergie dans le noyau. Les nucléons sont alors en mouvement et en interaction. Cette énergie transférée correspond alors à l'énergie de liaison.

$$E_L = \Delta m \cdot c^2 \quad \text{avec} \quad \Delta m = m_{\text{théorique}} - m_{\text{réelle}}$$

Remarque : Un système qui évolue en dégageant de l'énergie voit sa masse diminuer ; inversement, s'il absorbe de l'énergie, sa masse augmente.

L'unité l'égal de l'énergie est le Joule (J). Toutefois, en nucléaire l'unité la mieux adaptée est l'électron-volt (eV). Celle-ci correspond à l'énergie d'un électron soumis à une différence de potentiel de 1 volt :

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ (Coulomb)} \cdot 1 \text{ (Volt)} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J}$$

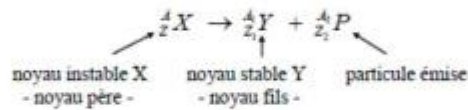
On peut trouver aussi que l'énergie correspondant à une masse de $1 \text{ u} = 931,5 \text{ MeV}$.

A signaler, que cette valeur est le plus souvent donnée égal à 933 MeV (dans le cas ou en utilise les valeurs arrondis ; tel que $C = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$). L'intérêt de cette unité est de faire directement la correspondance entre une énergie et une masse.

3.2 Différents types de radioactivité (ou de désintégration) naturelle

La désintégration radioactive spontanée d'un noyau instable X (dit noyau père) conduit à un noyau Y (dit noyau fils) avec émission de particule α ou β ou des rayonnements électromagnétiques γ .

L'équation de la désintégration s'écrit :



Il est à noter, qu'une réaction nucléaire se doit de respecter les **lois de conservation de**

Soddy qui s'écrivent :

$$\text{loi de conservation du nombre de nucléons A : } A = A_1 + A_2$$

$$\text{loi de conservation du nombre de charges Z : } Z = Z_1 + Z_2$$

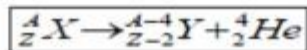
En fonction de la nature du rayonnement émis, on peut distinguer :

3.3 Radioactivité alpha (α)

Des noyaux sont dits radioactifs s'ils émettent des noyaux d'hélium

Ce type de radioactivité concerne généralement les nucléides lourds ($A \geq 200$).

D'après les lois de conservation de Soddy, l'équation s'écrit :



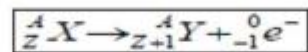
3.4 Radioactivité bêta (-)

La radioactivité β^- (ou transformation isobarique) résulte d'un déséquilibre trop important entre les neutrons et protons dans le noyau. Ce sont des transformations sans changement du nombre de masse A. On distingue :

a) Radioactivité β^- :

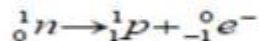
Des noyaux sont dits radioactifs β^- s'ils émettent des **négatons** ${}^0_{-1}e^-$. Cette radioactivité se manifeste lorsque le noyau présente un excès de neutrons.

D'après les lois de conservation de Soddy, l'équation s'écrit :



Important et à retenir

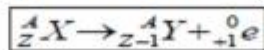
- Il n'y a pas d'électron dans le noyau, mais le noyau peut en émettre en transformant un neutron excédentaire en un électron et un proton suivant le bilan :



Les particules e^- sont assez peu pénétrantes. Elles sont arrêtées par quelques millimètres d'aluminium.

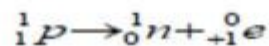
b) Radioactivité β^+ :

Des noyaux sont dits radioactifs β^+ s'ils émettent des **positons** radioactivité touche les nucléides présentant un excès de protons.

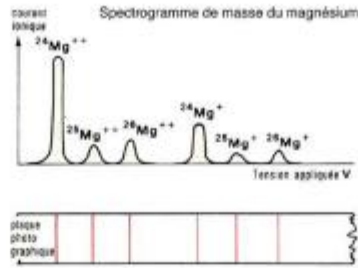


Important et à retenir

Cette radioactivité ne concerne que les ~~noyaux~~ noyaux artificiels, obtenus par des réactions nucléaires, qui possèdent trop de protons. Le proton excédentaire se transforme en un positon et un neutron suivant le bilan :



L'émission d'un rayonnement β^+ par un noyau n'est possible que si l'énergie disponible est supérieure à 1,022 MeV (soit la masse de deux électrons).



2.9 Energie de liaison et de cohésion des noyaux

2.9.1 Energie de cohésion (liaison) du noyau atomique :

Expérimentalement, on constate que la masse du noyau n'est pas égale, comme on pourrait s'y attendre à la somme des masses des nucléons, c'est-à-dire que l'on a :

$$m_p \cdot Z + m_n (A-Z) > m_{\text{noyau}}$$

On sait aujourd'hui que ce défaut de masse (différence de masse Δm) correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour assurer la cohésion du noyau. Cette différence de masse est appelée : **Défaut de masse**

$$\Delta m = [Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n] - m_{\text{noyau}}$$

$[Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n]$: représente la masse des nucléons

2.9.2 Equivalence : Masse-Energie

En effet, Einstein a établi que le défaut de masse Δm et l'énergie ΔE étaient proportionnelles selon la formule

$$\Delta E = \Delta m C^2$$

Où C : célérité (vitesse) de la lumière dans le vide $= 3 \cdot 10^8$ m/s

Selon Einstein, la perte de masse se transforme en énergie permettant de maintenir la cohésion des nucléons dans le noyau.

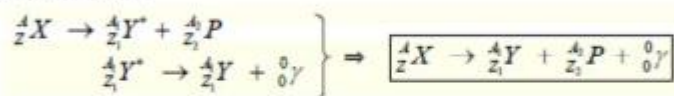
Remarque : pour une réaction nucléaire donnée l'énergie est t-elle dégagée ou absorbée ??? Pour savoir en vérifier le signe de ΔE qui dépend uniquement du signe de Δm puisque le C^2 est toujours positif



Le positon présente une durée de vie très courte, il ne peut exister dans le noyau, il est donc émis lors d'une réaction nucléaire.

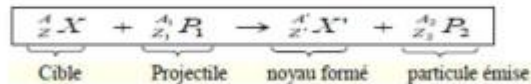
3.5 Rayonnement (ou désexcitation) :

Le noyau fils Y est en général obtenu dans un état excité (niveau d'énergie élevé), il est noté Y* (noyau fils excité). Cet état est instable, le noyau se désexcite en évacuant cette énergie excédentaire en émettant un rayonnement électromagnétique (particules très énergétiques appelées photons, ne possédant ni masse ni charge mais une énergie E=h). Ainsi, la transformation du noyau père au noyau fils stable s'accompagne généralement avec émission d'un rayonnement électromagnétique :

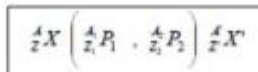


3.6 Radioactivité artificielle

C'est une désintégration provoquée en bombardant des noyaux (cibles) par des particules (projectiles) sub-atomiques (${}^1_1 p$, ${}^1_0 n$, ${}^2_1 H$, ...). Les lois de Soddy sont vérifiées



Cette notation de réaction nucléaire peut être simplifiée ou abrégée comme suit :



Important et à retenir

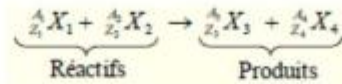
Dans le cas où le noyau formé est radioactif, il se désintègre à son tour jusqu'à ce que le noyau formé soit stable. Ainsi l'ensemble de ces radionucléides constitue une famille radioactive. Il existe 4 familles radioactives :

* 3 familles radioactives naturelles qui aboutissent toutes à la formation d'un isotope stable : le Plomb (Pb)

* 1 famille radioactive artificielle qui conduit à la formation du noyau stable : le Bismuth (Bi)

Bilan énergétique

On considère le cas général d'une réaction nucléaire :



D'après l'équivalence masse-énergie (relation d'Einstein), la variation d'énergie

$E = \Delta m \cdot c^2$ de la réaction correspond à la variation de masse $m = (m_3 + m_4) - (m_1 + m_2) = m_{\text{produits}} - m_{\text{réactifs}}$

Donc : $E = m \cdot c^2 = (m_{\text{produits}} - m_{\text{réactifs}}) \cdot c^2$

3.7 Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires :

- a- Les transmutations
- b- Fission nucléaire
- c- Fusion nucléaire

a- transmutations nucléaires :

Ces réactions produisent des nucléides de nombre de masse égal ou très voisin de celui du nucléide qui a servi de cible, les nucléides formés sont stables ou radioactifs :



notation abrégée de cette réaction : ${}^{14}\text{N} (\alpha, \text{P}) {}^{17}\text{O}$



notation abrégée de cette réaction : ${}^6\text{Li} (\text{d}, \text{P}) {}^7\text{Li}$



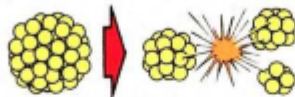
notation abrégée de cette réaction : ${}^{23}\text{Na} (\text{P}, \text{n}) {}^{23}\text{Mg}$

Nucléide :

Un type de l'atome est caractérisé par les valeurs des deux nombres Z (protons ou électrons) et N (neutrons). Un couple de ces deux valeurs définit un nucléide, en effet un nucléide est l'ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons et le même nombre de neutrons donc $N=Z$

b) La fission nucléaire

Concerne les noyaux extrêmement lourds qui se désintègrent pour donner naissance à des noyaux plus légers.



Lorsque le noyau d'un atome lourd comme l'uranium 235 fissionne (ou se fragmente) en deux noyaux plus petits, il se produit un événement remarquable : l'addition des masses des deux noyaux résiduels est inférieure à la masse du gros noyau d'origine.

Question : Où est donc passée cette masse manquante?

Elle s'est transformée en une énorme quantité d'énergie (selon l'équivalence masse-énergie d'Einstein). De plus, cette fission produit d'autres neutrons qui eux-mêmes iront briser d'autres noyaux d'uranium.... On assiste alors à une réaction en chaîne.

Important et à retenir

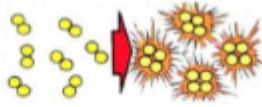
Si cette réaction est contrôlée dans une centrale nucléaire, elle produit de l'énergie qui actionnera une turbine électrique.

Si cette réaction n'est pas contrôlée et s'emballe, elle produit une explosion de type bombe atomique (testée à Hiroshima).

L'énergie libérée par la fission d'un noyau est : $E_{\text{libérée}} = E_{\text{réactifs}} - E_{\text{produits}} > 0$. La réaction de fission est donc une réaction endothermique c'est-à-dire une réaction qui s'accompagne d'une adsorption d'énergie ($E > 0$).

C) La fusion nucléaire

C'est en gros l'inverse de la fission. Elle consiste à former un noyau plus lourd à partir de l'union de noyaux plus légers.

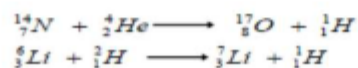


Lorsque deux noyaux d'atomes comme l'hydrogène se percutent et fusionnent en un noyau plus gros, une énorme énergie se dégage. Cette énergie est produite de la différence de masse annihilée (masse finale du gros noyau est plus petite que la somme des masses des deux noyaux initiaux). Pour pouvoir provoquer une telle réaction de fusion, il faut forcer les noyaux, tous chargés positivement, à se rapprocher et à vaincre leur répulsion mutuelle (comme deux aimants qui se repoussent) : Ceci n'est possible qu'à de très hautes températures (la température correspond à l'intensité des chocs entre les particules). Voilà pourquoi la réaction de fusion nucléaire est aussi appelée **réaction thermonucléaire** (thermo = chaleur). Cette réaction non contrôlée a été utilisée dans la bombe à hydrogène ou **bombe H**.

Important est à retenir

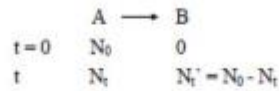
La réaction de fusion s'accompagne d'un dégagement d'énergie ($E < 0$) c'est donc une réaction exothermique.

La transmutation nucléaire est un autre type de réaction de fusion qui utilise le plus souvent des particules : , ou protons ou deutons comme particules de bombardement. Le nucléide résultant présente ainsi une masse égale ou voisine à celle du noyau cible. Le noyau formé peut être stable ou lui-même radioactif



3.8 Loi de désintégration (ou décroissance) radioactive

Soit un nombre N_t d'atomes radioactifs (nucléide : A) d'une espèce présente à l'instant t . Entre $t+dt$ un certain nombre de noyaux se désintègrent et changent de nature (nucléide : B). On appelle dN la variation du nombre d'atome entre ces deux temps. Cette variation est proportionnelle au nombre N_t d'atomes à l'instant t , dépend du nucléide considéré et de l'instant t .



$$dN = -\lambda dt$$

le signe (-) vient du fait que N diminue au cours du temps

λ : constante radioactive positive, qui s'exprime en unité de temps.

N_0 : nombre de radionucléide initiaux à $t = 0$

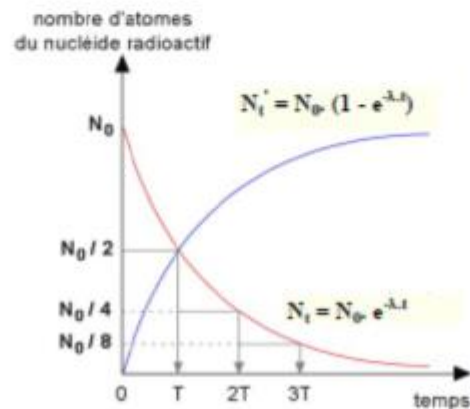
N_t : nombre de radionucléide restant à t

N'_t : nombre de radionucléide formé à t

En intégrant l'équation différentielle on obtient :

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = -\lambda t$$

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$$



Comme on peut exprimer cette loi de désintégration des radionucléides en fonction de la masse :

Sachant que :

$$m(t) = \frac{N(t) \times M}{N_A}$$

M : masse molaire du radionucléide
 $m(t)$: masse du radionucléide à t
 $N(t)$: nombre de radionucléide restant à t
 N_A : nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$

On obtien :

$$m_t = m_0 e^{-\lambda t}$$

3.9 Période radioactive « T » (ou demi-vie radioactive)

Par définition la période notée $t_{1/2}$ ou T , est le temps nécessaire pour lequel la moitié des noyaux initiaux (N_0) se désintègrent.

Ainsi : $t = T \rightarrow N = N_0/2$

$$\ln \frac{N_0/2}{N_0} = -\lambda T \Rightarrow \ln 2 = \lambda T$$

En remplaçant dans la loi de désintégration on obtient :

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Il faut retenir que plus le temps de demi-vie est court, plus λ est élevé, donc plus la désintégration est rapide

$$\begin{array}{ll}
 t = T & N = N_0/2 \\
 t = 2T & N = N_0/2^2 \\
 t = 3T & N = N_0/2^3 \\
 \vdots & \vdots \\
 t = nT & N = N_0/2^n
 \end{array}$$

3.10 Activité « A »

Par définition l'activité « A » d'un radionucléide est égale au nombre de désintégration qui se produit par unité de temps (généralement temps en seconde). L'activité peut être perçue comme une vitesse de désintégration.

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \Leftrightarrow A = A_0 e^{-\lambda t}$$

L'unité dans laquelle s'exprime l'activité A est le Becquerel dont le symbole est Bq (1 Bq = 1 désintégration par seconde (**dps**)). Le Curie (Ci) est aussi une unité d'activité. C'est l'activité à 1% près, de 1g de ^{222}Ra de période 1600 ans. **1Ci = 3,7.10¹⁰ dps**. Le concept de l'activité d'une source peut servir à la datation d'un objet (âge de pièces archéologiques).

Datation

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \Rightarrow \frac{A}{A_0} = e^{-\lambda t} \Rightarrow \ln \left(\frac{A}{A_0} \right) = -\lambda \cdot t$$

$$t = \frac{\ln \frac{A}{A_0}}{\lambda}$$

En connaissant un radioélément contenu dans l'objet, on détermine sa constante λ . On peut mesurer A , si l'on connaît l'activité A_0 de l'échantillon, alors on peut connaître la date d'origine « t » de l'objet.

3.11 Dangers de la radioactivité

Les effets des rayonnements nucléaires :

Le rayonnement nucléaire est un rayonnement ionisant il est assez énergétique pour arracher les électrons des atomes, en effet quand une particule nucléaire à travers un rayonnement traverse une substance (la chair) elle entre en collision avec des électrons et ionise ainsi les atomes qu'elles rencontrent. Elle détruit les molécules organiques : tissus, ces effets sont :

- effets pathologiques : lésions, production de cancers et leucémies
- effet génétique : modification des gènes.

De même chaque rayonnement a ces caractéristiques :

- rayonnements α : peu pénétrants stoppés par la peau, très dangereuses en cas d'ingestion
- rayonnements β : plus pénétrants (1 cm dans la chair) stoppés par interaction avec les noyaux
- rayonnements γ : très pénétrants ils traversent le corps humains

3. Radioactivité naturelle (rayonnements)

La radioactivité, découverte en 1896 par Henri Becquerel, est un phénomène physique naturel au cours duquel des nucléides instables (nucléides présentant un excès en neutrons ou en protons) se désintègrent en émettant des particules subatomiques et des rayonnements électromagnétiques. Comme le signalait Marie Curie, qui reçut le prix Nobel pour ces travaux de pionnier dans ce domaine « *la radioactivité est une propriété atomique de la matière qui peut fournir un moyen de recherche de nouveaux éléments* ».

La radioactivité est une réaction dite nucléaire car elle concerne le noyau de l'atome par opposition aux réactions chimiques qui ne concernent que le cortège électronique sans modifier le noyau. Il faut savoir que tous les nucléides qui comportent plus de 83 protons sont radioactifs. En outre, bon nombre d'isotopes radioactifs qui ne se trouvent pas à l'état naturel sur terre, ont été obtenus en laboratoire. Ainsi, un nucléide peut se transformer ou se désintégrer de façon :

spontanée, non provoquée, on parlera alors d'une **radioactivité naturelle**

non spontanée, provoquée, on parlera alors d'une **radioactivité artificielle**

La radioactivité résulte de l'instabilité des noyaux de certains éléments naturels, c'est la radioactivité naturelle.

La transformation d'un noyau vers un autre noyau s'appelle transmutation radioactive

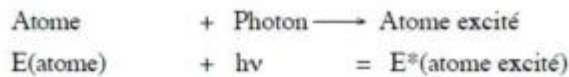
On distingue deux types de transmutation

Si l'atome est instable le noyau va se transformer au cours de temps pour acquérir un état plus stable, cette transformation est appelée désintégration, cette désintégration est accompagnée en général par des émissions de rayonnement se processus est appelé radioactivité.

Remarque : lors de la désintégration nucléaire il y a conservation du nombre de charge Z et du nombre de masse A c'est le principe de conservation.

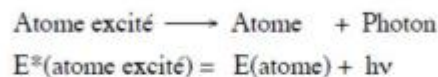


- [Chapitre III Radioactivité et Réactions nucléaires](#)



ou encore $E^* = E + h\nu$

Cette dernière formule donne conventionnellement l'énergie du produit de la "réaction" avec le photon en fonction de l'énergie de l'état initial. Le + précise qu'il s'agit d'une absorption de photon. Inversement, si un atome émet un rayonnement de fréquence il perd la quantité d'énergie correspondante et retourne dans son état initial. Nous aurons donc dans l'émission:



ou encore $E = E^* - h\nu$

ici aussi l'énergie du produit de la "réaction" est exprimée en fonction de l'énergie de l'état atomique de départ. Le - précise qu'il s'agit d'une émission de photon.

Dans les deux cas, l'énergie échangée lors de la transition entre les deux états de l'atome pourra s'écrire:

$$\Delta E = E^* - E = h\nu$$

4.2 Aspect corpusculaire de la lumière : Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique a été découvert en 1887 par Heinrich Hertz

Principe :

Lorsqu'une surface métallique (figure) est soumise à l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , d'énergie supérieure à l'énergie de la liaison électron- métal (à la surface), des électrons sont émis de cette surface, ce phénomène est appelé effet photoélectrique son étude montre que :

- les e^- ne sont émis que si la fréquence de la lumière est supérieure à une valeur ν_0 appelée fréquence seuil caractéristique d'un métal donné, ce phénomène a été interprété plus tard par Einstein en 1905, il supposait que la lumière s'écoule en discontinue, et que l'énergie de rayonnement est transmise à la matière sous forme de grains d'énergie appelé Photons, et l'énergie de chaque photon s'écrit $E=h\nu$.
- les e^- sont arrachés et éjectés avec une énergie cinétique E_c :

E (de rayonnement incident qui vient frapper la surface métallique) = E_0 (l'énergie de la liaison électron-métal caractéristique de chaque métal) + E_C

$$E_C = E - E_0 = \frac{1}{2} m_e v^2$$

Où m_e la masse de l'électron arraché et v sa vitesse

La différence $E - E_0$ est appelée U : potentiel retarder ou potentiel retardataire ou encore potentiel d'arrêt

Remarque : si la différence d'énergie $E - E_0$ est exprimée en e.V donc : $E - E_0 = U$ (eV)

Alors que si cette différence est exprimée en joule on écrit alors :

$$E - E_0 = e \cdot U \quad (e : \text{charge de l'électron } 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})$$

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m_e v^2 \quad \text{ou} \quad \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda_0} + \frac{1}{2} m_e v^2$$

$E = h\nu$: énergie du photon incident de fréquence ν

$E_0 = h\nu_0$: énergie d'extraction (travail d'extraction W_s) des e^- sans leur donner de vitesse où ν_0 : la fréquence seuil caractéristique de chaque métal

λ_0 la longueur d'onde seuil

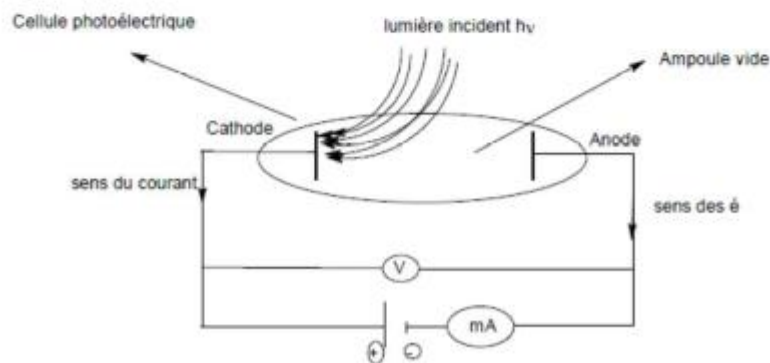


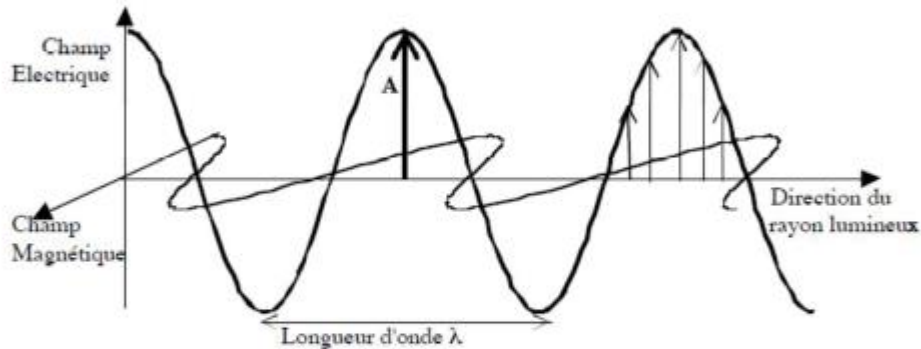
Figure effet photoélectrique

4.3 La théorie électromagnétique de Maxwell

D'après Maxwell, tout rayonnement, dont la lumière, consiste en la propagation d'un champ électromagnétique dont la valeur varie périodiquement au cours du temps.

C'est une onde caractérisée par : - une vitesse de propagation c ,

- une longueur d'onde (distance entre deux maxima) et
- une fréquence (nombre d'oscillations par seconde de l'onde, son unité est le hertz; symbole Hz).



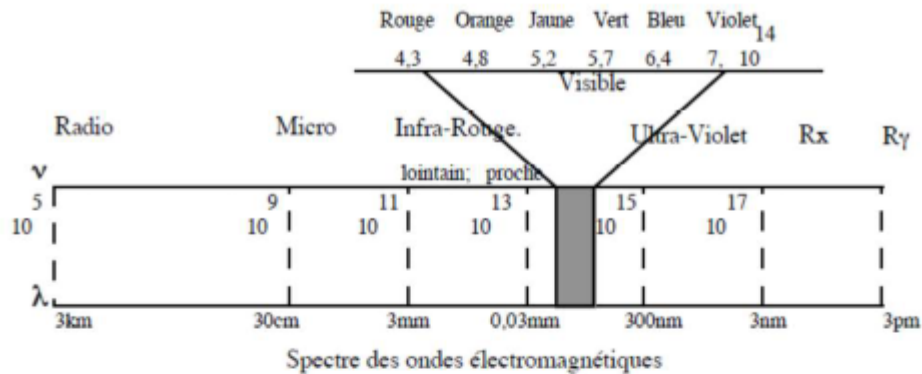
Description de l'onde électromagnétique.

Ces trois grandeurs sont liées par la relation : $c = \lambda \cdot \nu$

La vitesse de propagation de l'onde électromagnétique dans le vide est une constante universelle qui vaut $c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

La fréquence et la longueur d'onde peuvent donc prendre toutes les valeurs liées par cette relation. Autrement dit, il suffit de connaître l'une pour en déduire l'autre.

L'ensemble de ces valeurs constitue le spectre du rayonnement électromagnétique à l'intérieur duquel on distingue des domaines particuliers, dont le domaine visible. Ceux-ci sont précisés ci-dessous.



On constate aussi que le rayonnement peut chauffer un liquide, provoquer une réaction chimique, ioniser de la matière. Ce rayonnement électromagnétique contient une forme d'énergie en mouvement. La relation qui exprime l'énergie de l'onde électromagnétique est simple, elle lie énergie et fréquence et s'écrit:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

ou h est la constante de Planck qui vaut $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

Une dernière grandeur intéressante est l'amplitude de l'onde, c'est-à-dire la valeur au maximum du champ électromagnétique. L'intensité de l'onde, grandeur qui sera mesurée par les détecteurs, est liée au carré de l'amplitude.

$$I = A^2$$

4.4 Les phénomènes d'émission et d'absorption

Lorsqu'un échange d'énergie se produit entre un rayonnement et de la matière, deux situations peuvent se produire.

- Le rayonnement peut être absorbé par la matière. Au quel cas, l'énergie transportée est transférée dans la matière. C'est le phénomène d'absorption. Ce phénomène provoque, par exemple, l'échauffement d'un objet exposé au soleil.
- Le rayonnement peut être émis par la matière. Au quel cas, l'énergie est extraite de la matière lors de la création du rayonnement. C'est le phénomène d'émission, qui se produira, par exemple, dans les flammes, dans les lampes....

4.5 Les spectres atomiques

Lorsqu'on porte un gaz à une température élevée, on observe que l'échantillon émet un rayonnement (éventuellement visible). Ce rayonnement peut être analysé par un

ou c est la vitesse de la lumière, R est une constante connue sous le nom de constante de Rydberg et n_1, n_2 sont des nombres entiers qui peuvent prendre les valeurs suivantes :

$$n_1 = 1, 2, 3 \dots \text{ et } n_2 = n_1+1, n_1+2, n_1+3 \dots$$

4.6 Modèle de Bohr

Description (cas de l'atome d'hydrogène)

- l'électron de l'atome d'hydrogène possède plusieurs états de mouvement définis. Dans chacun de ces états, l'électron possède une énergie bien définie et décrit une trajectoire stable en suivant une orbite circulaire autour du noyau.

- des radiations électromagnétiques (photons) sont émises ou absorbées lorsque les électrons effectuent des transitions d'une orbite à l'autre. L'énergie ainsi échangée par l'atome avec les

radiations est égale à la différence d'énergie entre les orbites concernées

La stabilité de la trajectoire impose l'égalité entre la force centrifuge et la force centripète (force

d'attraction coulombienne). Donc:

$$\Delta E = h\nu$$

$$m_e \cdot v \cdot r = \frac{nh}{2\pi}$$

avec :

v : vitesse de l'électron en mouvement

h : constante de Planck

r : rayon de l'atome (distance électron-noyau)

m_e : masse de l'électron

Aspect quantitatif de l'atome de Bohr :

Dans cette relation, e , m et v sont la charge, la masse et la vitesse de l'électron; r est le rayon de l'orbite et k est une constante de proportionnalité¹.

Pour expliquer le caractère discontinu du spectre observé et sélectionner les orbites stables, Bohr impose que le moment angulaire de l'électron sur une orbite soit égal à un

nombre entier de fois une quantité élémentaire $\frac{h}{2\pi}$, appelée le quantum de moment angulaire.

Comme le moment angulaire d'un électron sur une orbite circulaire est égal à mvr , on aura

la relation $mvr = n \frac{h}{2\pi}$ ou n est un nombre entier positif (b)
($n = 1$ ou 2 , ou 3 , ou ... ∞)

- le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières :

avec :

$$m_e \cdot V \cdot r =$$

V : vitesse de l'électron en

mouvement h : constante de

Planck

r : rayon de l'atome (distance électron-noyau)

m_e : masse de l'électron

Transformons d'abord (b) pour le mettre sous une forme proche de (a).

$$(mvr)^2 = n^2 \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2,$$

$$mv^2 = \frac{n^2}{mr^2} \cdot \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2,$$

$$mv^2 = k \frac{e^2}{r}$$

La relation (a) s'écrit aussi

en égalant ces deux équations, il vient:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2 k} = n^2 a_0 = n^2 \cdot 0,5297 \cdot 10^{-10} \text{m}$$

$$v = \frac{2\pi e^2 k}{nh} = \frac{1}{n} v_0 = \frac{1}{n} 2,214 \cdot 10^6 \text{m.s}^{-1}$$

Pour obtenir l'énergie de ce système, il suffira maintenant de calculer l'énergie cinétique et de lui ajouter l'énergie potentielle correspondante.

Energie totale = Energie cinétique + Energie potentielle

$$E_n = \left(\frac{mv^2}{2} \right) + \left(- \frac{ke^2}{r} \right)$$

comme nous connaissons les valeurs de v et de r, nous pouvons les introduire dans l'équation pour obtenir:

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4 k^2}{n^2 h^2} = - \frac{A}{n^2} = - \frac{21,757}{n^2} \cdot 10^{-19} \text{ J (joule)}$$

Nous avons obtenu ainsi toutes les grandeurs qui permettent de caractériser le comportement

de l'électron dans l'atome d'hydrogène.

Ces solutions montrent que :

- L'énergie de l'atome d'hydrogène ne peut prendre que des valeurs précises. Toutes les valeurs de l'énergie ne sont pas accessibles. On dira que l'énergie de l'atome d'hydrogène est quantifiée, qu'elle A dépend de la valeur du **nombre quantique n** et vaut :

$$E_n = - \frac{A}{n^2}$$

Cette énergie est comptée négativement pour exprimer la stabilité de l'atome et peut prendre les valeurs:

$$E_1 = -A, \quad E_2 = -\frac{A}{4}, \quad E_3 = -\frac{A}{9}, \text{ etc. jusqu'à } E_\infty = -\frac{A}{\infty} = 0.$$

4.7 La quantification de l'énergie : Postulats de Bohr :

4.8 Interprétation du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène à l'aide de la théorie de Bohr :

À partir de l'équation établit par Bohr

$$E(n) = - \frac{13,6 \cdot Z^2}{n^2} \quad Z = 1 \text{ on a } E_n = - \frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}$$

Il est possible de calculer l'énergie des divers états dans lesquels l'atome d'hydrogène peut se trouver, ces valeurs sont représentées dans le diagramme énergétique ci-dessous avec les différentes séries du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. si on reporte les différentes énergie sur un diagramme, on obtient ainsi, le diagramme d'énergie de l'atome de l'hydrogène.

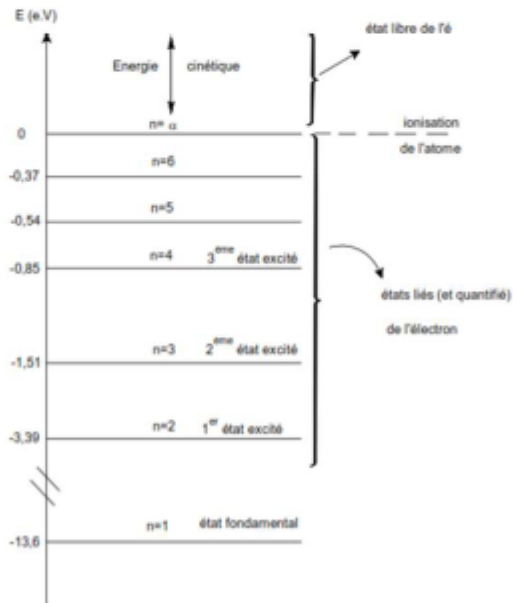
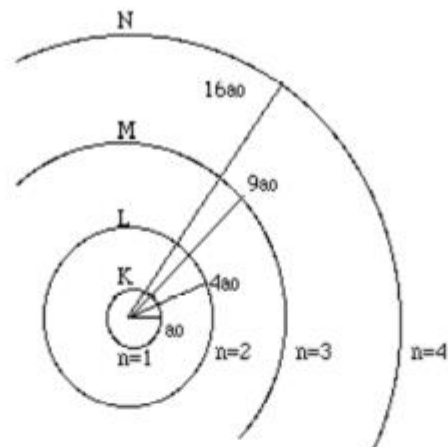


Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène



Rayon des premières orbites de Bohr.

Au total dans la description de Bohr, l'atome d'hydrogène se trouve dans un **état** défini par le nombre quantique n . Lorsque cet état est connu, toutes les propriétés de l'électron sont fixées: son énergie, sa vitesse, le rayon de son orbite.

L'état le plus stable de l'atome est appelé l'**état fondamental** ($E_1 = -A$).

Les états d'énergie plus élevée sont les **états électroniques excités** de l'atome.

L'état limite correspond à $n = \infty$ dans ce cas le rayon est infini, l'énergie et la vitesse de l'électron sont nulles. Dans cette situation l'électron et le noyau ne se connaissent plus.

On peut maintenant expliquer le caractère discontinu du spectre de l'atome d'hydrogène. L'électron de l'atome d'hydrogène absorbe l'énergie du rayonnement électromagnétique et passe dans un état excité différent. Cette absorption ne peut se faire que si l'énergie portée par le rayonnement (par le photon) est égale à la différence d'énergie entre les deux états (n_1 état initial et n_2 état final) de l'atome ou:

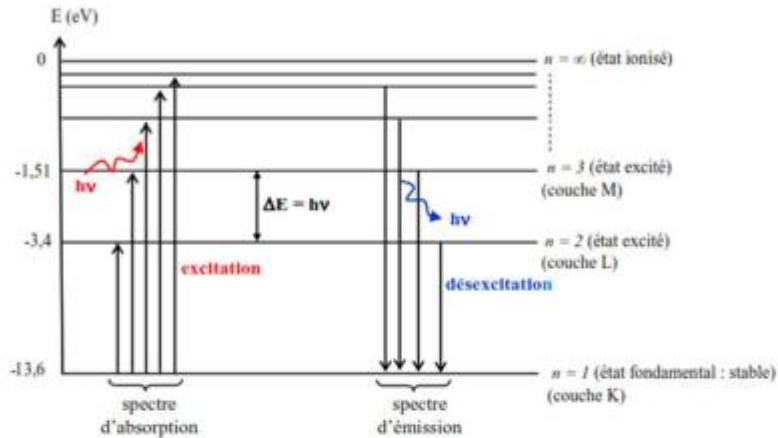
$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$$

$$h\nu = -A \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right]$$

$$\nu = \frac{A}{h} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

relation qui retrouve la même formulation que celle obtenue à partir de l'expérience.

Lorsque l'atome est dans un état excité, il pourra émettre spontanément un rayonnement et retomber dans l'état initial. La fréquence de cette transition correspond à la différence d'énergie entre les deux états. L'ensemble de ces fréquences produit ainsi le spectre d'émission.



La quantité d'énergie permettant le passage de l'état fondamental à l'état limite, est aisée à calculer, elle vaut:

$$h = \Delta E = E_{\infty} - E_1 = A$$

Cette énergie est appelée le **potentiel d'ionisation** de l'atome d'hydrogène. Il correspond à l'équation chimique du processus d'ionisation



autrement:



4.9 Cas des hydrogénoïdes :

On appelle hydrogénoïde un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un, le système est composé : d'un électrons (1 électron) et Z protons

Exemple

${}^2\text{He}^+$: l'atome d'hélium ${}^2\text{He}$ possède deux électrons, alors que l'ion ${}^2\text{He}^+$ à 1é. De même pour l'atome de lithium ${}^3\text{Li}^{++}$, le lithium ${}^3\text{Li}$ possède trois électrons, alors que l'ions ${}^3\text{Li}^{++}$ à 1 é

Elle existe une relation entre le nombre de charge (Z) et la charge (n) de l'hydrogènoïde en effet, si on considère l'hydrogènoïde ${}_Z X^{+n}$ sa charge +n doit forcément être égale à Z-1 donc $n=Z-1$

Nous remarquons que l'atome hydrogènoïde ressemble à l'atome d'hydrogène puisque il possède le même nombre d'électron qui est : un donc la théorie de Bohr est applicable à l'atome hydrogènoïde avec ${}_Z X^{+(Z-1)}$

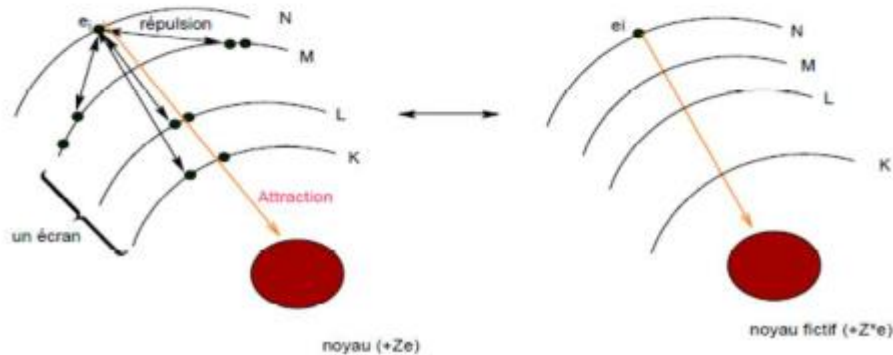
- pour trouver le rayon de la première orbite $r_1' = \frac{r_1(\text{de l'atome d'hydrogène})}{Z}$
- pour trouver l'énergie de premier niveau dans le cas d'un atome hydrogènoïde $E_1' = E_1 \cdot Z^2$ avec E_1 l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène

4.9 Atomes poly-électroniques :

C'est des atomes qui possèdent plus d'un électron, en effet dans un atome poly-électronique de numéro atomique (Z) un électron e_i est soumis à :

- une force attractive de la part du noyau de charge +Ze
- une force répulsive de la part des autres électrons

Pour un électron donné il existe des électrons qui font écran entre l'électron considéré e_i et le noyau



Tout ce passe comme si chaque électron voyait un noyau fictif de charge (réelle) plus faible ($+Z'e < +Ze$), Slater à proposé un modèle :

Cette approche repose sur le fait que dans le cas d'un atome poly-électronique les électrons ne subissent pas tous la même force d'attraction de la part du noyau, car ce dernier est masqué par électrons des couches inférieures (figure). On substitue donc dans le terme qui représente l'attraction noyau-électron la charge Z par la charge effective Z' (Z_{eff}).

La charge effective nucléaire Z' ressentie par l'électron i est définie par :

$$Z' = Z - \sigma$$

Où :

σ : représente la constante d'écran ou l'écrantage exercé par les électrons j ($j \neq i$) sur l'électron i , la détermination de Z' s'effectue grâce à des règles empiriques établies par Slater.

Z' est le nombre de charge fictive (effective)

On outre l'effet d'écran des e présents va diminuer la force d'attraction du noyau sur l'électron e_i responsable de l'émission du spectre optique de raies, de même l'énergie d'un électron i qui se trouve sur un niveau (n) s'écrit sous la forme :

$$E_n(e_i) = - \frac{13,6.Z'^2}{n^2}$$

Avec $Z' = Z - \sigma_i$

4.10 Les insuffisances du modèle de Bohr : le modèle

- ne permet pas d'expliquer certaines caractéristiques fines du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, comme par exemple le dédoublement de certaines raies sous l'influence d'un champ magnétique.
- n'est valable que pour les hydrogénoïdes, pas pour les atomes polyélectroniques, car il ne tient pas compte de l'influence d'un électron donné sur ses voisins.
- ne permet pas de décrire la liaison chimique (en particulier la liaison covalente).

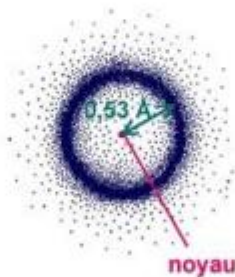
Ces insuffisances ont conduit au développement d'un modèle plus "avancé" : **le modèle quantique de l'atome.**

En conclusion :

La théorie de Bohr a permis d'expliquer avec succès le spectre de l'atome d'hydrogène, cependant, elle s'est avérée très limitée vis-à-vis des systèmes comportant plus d'un électron c'est-à-dire l'atome poly-électronique. D'où la nécessité d'une nouvelle théorie qui s'appelle la théorie quantique

4.11 Le modèle quantique de l'atome :

Cette théorie actuelle de l'atome a introduit une différence de conception de l'atome avec l'ancienne théorie classique. Il y a passage de la notion d'orbite circulaire à la notion d'orbite elliptique (forme d'une ellipse). En terme de mécanique le passage de la localisation de l'électron comme point matériel à la perception du nuage électronique et à la notion de la probabilité de présence.



4.12. La densité de probabilité de présence

Face au caractère ondulatoire de l'électron, on a été amené à définir une fonction permettant de décrire cette caractéristique. Cette fonction s'appelle la **fonction d'onde** qui s'obtient par la résolution de l'équation de **Schrödinger**, équation de la mécanique quantique que nous n'étudierons pas ici. Signalons toutefois que la norme de cette fonction, élevée au carré, donne la densité de probabilité de

présence. En d'autres termes, si on choisit un petit domaine de l'espace désigné par dV , alors 2dV décrit la probabilité de trouver l'électron dans ce petit domaine. Cette grandeur est liée à la densité électronique, grandeur mesurée expérimentalement, qui n'est autre que la concentration d'électrons dans le volume dV considéré.

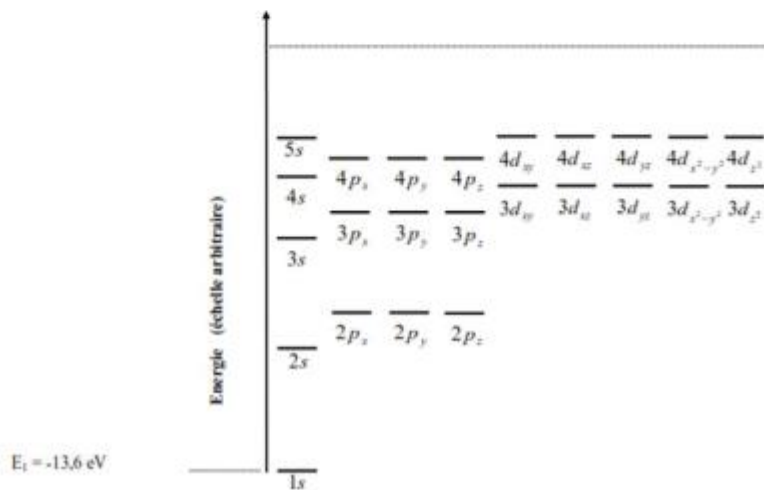
4.14 Principes (ou règles) régissant la structure électronique des atomes

La structure ou la configuration électronique des éléments correspond à la liste des orbitales atomiques occupées par ses Z électrons. Pour déterminer la structure électronique de l'atome dans son état fondamental, il faut procéder selon les règles de remplissage suivantes :

a) Ordre énergétique (ou règle de Klechkowski ou principe de stabilité)

Les électrons d'un atome dans son état fondamental, occupent les niveaux d'énergies les plus bas possibles. Ceci correspond au principe de l'énergie minimale qui permet d'établir une configuration électronique de l'atome la plus stable (état fondamental).

Cet ordre énergétique des orbitales atomiques suit la progression qui peut être représentée par le diagramme d'énergie ou la méthode de Klechkowski (un moyen mnémotechnique) donné ci-dessous.



b) Diagramme d'énergie des orbitales atomiques des atomes polyélectroniques

Sur ce diagramme d'énergie, on constate que l'ordre énergétique de remplissage est le suivant :

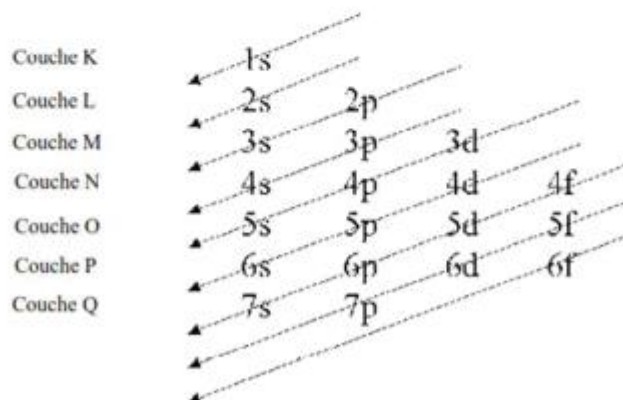
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < \dots$$

Il ressort de ce classement une inversion de niveau entre $4s$ et $3d$. Il en existe d'autres et pour les identifier, on procède selon les deux règles suivantes :

Lorsque $n+l$ est identique pour plusieurs orbitales, on doit respecter l'ordre de remplissage selon n croissant. Exemple :

Soit les deux orbitales : $3p$ $n+l = 3 + 1 = 4$
 $4s$ $n+l = 4 + 0 = 4$ } l'ordre de remplissage est $3p$ $4s$

Lorsque l'ordre de remplissage se fait selon $n+l$ croissant, alors l'orbitale ns est remplie avant $(n-1)d$



Ordre de remplissage des orbitales atomiques – Règle de Klechkowski –

Le nombre maximum d'électron qui peut contenir une couche est $2n^2$

- **nombre quantique secondaire ou azimutal (l)** : (sous couche ou l'orbitale atomique

(O.A)

$$0 \leq l \leq n-1$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

$l=0 \Rightarrow$ sous couche ou orbitale *s*

$l=1 \Rightarrow$ sous couche ou orbitale *p*

$l=2 \Rightarrow$ sous couche ou orbitale *d*

$l=3 \Rightarrow$ sous couche ou orbitale *f*

le nombre maximum d'électron qui peut contenir une sous couche est $2(2l+1)$

- **le nombre quantique magnétique (m)** :

Il détermine le nombre d'orbitale de chaque sous-couche ainsi que les orientations spatiales

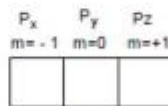
$$-l \leq m \leq +l$$

Exemple :

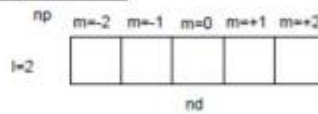
pour $l=0, m=0$ orbitale *s*



pour $l=1, m = +1, 0, -1$ orbitale *p*



pour $l=2, m = +2, +1, 0, -1, -2$ orbitale *d*



pour $l=3, m = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$ orbitale *f*

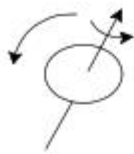


Le nombre quantique de spin (s) :

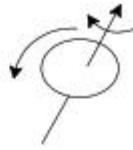
L'électron est toujours en rotation autour de lui-même, ce mouvement est dit de spin, il confère à l'électron un $2^{ème}$ moment cinétique, cette rotation peut avoir lieu dans deux sens opposés, l'énergie associée à ce mouvement est quantifiée.

A ces deux rotations sont associées respectivement les deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$ $m_s = +1/2$

et $m_s = -1/2$



$s = +1/2$



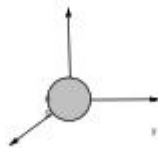
$s = -1/2$

4.15 Représentation des orbitales atomiques :

Chaque orbitale représente à la fois la fonction d'onde ψ (psi) et la distribution électronique qui en découle (probabilité de présence)

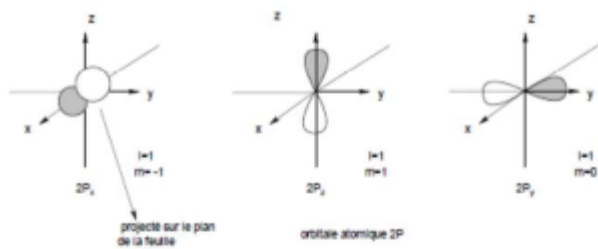
Orbitale S :

Les orbitales (S) sont caractérisées par $l=0$, $m=0$, toutes les orbitales (S) ou (nS) ont une symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varient de la même façon dans toutes les directions autour de noyau



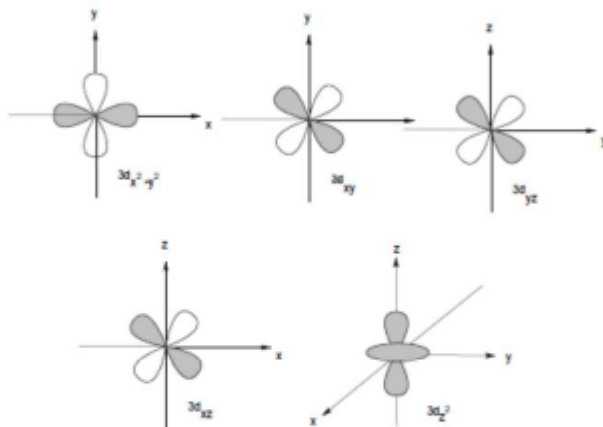
Orbitale P :

pour $l=1$, on a $m=-1,0,+1$, trois orbitales P on parle des orbitales P_x , P_y , P_z ayant la même forme mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaires.



Orbitale d :

si $l=2$, $m=-2,-1,0,+1,+2$: donc on à cinq orbitales d :



Orbitale f :

si $l=3$, $m=-3,-2,-1,0,+1,+2,+3$ donc sept orbitales f

n	Couche	l $0 \leq l \leq (n-1)$	Sous-couche	m_l $-l \leq m_l \leq +l$	Nom de l'orbitale
1	K	0	s	0	1s
2	L	0	s	0	2s
		1	p	[-1 ; 0 ; +1]	[2p _x ; 2p _y ; 2p _z]
3	M	0	s	0	3s
		1	p	[-1 ; 0 ; +1]	[3p _x ; 3p _y ; 3p _z]
		2	d	[-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2]	[3d _{xy} ; 3d _{xz} ; 3d _{yz} ; 3d _{z²} ; 3d _{x²-y²}]
4	N				

a- La dualité de la matière : onde-corpuscule De Broglie

Après les recherches d'Einstein sur l'effet photoélectrique qui prouve qu'un photon est à la fois une onde et à la fois une particule, De Broglie a émit l'hypothèse suivante : toute particule (corpuscule) de masse m et de vitesse V est associée une onde de longueur d'onde λ . La relation de De Broglie s'écrit :

$$\lambda = \frac{h}{p \text{ (quantité du mouvement)}} = \frac{h}{mV}$$

où λ : longueur d'onde

h : cte de Planck

mV : quantité de mouvement p

A l'échelle macroscopique (l'échelle de nos sens) l'aspect ondulatoire pour les corps matériels la plus part du temps est négligeable.

b- Principe d'incertitude d'Heisenberg :

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule. Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{avec } \Delta p_x = m \Delta V \quad (\text{l'incertitude sur la quantité du mouvement}) = m \Delta V$$

ΔV

$$\Delta x \cdot m \Delta V \geq \frac{h}{2\pi} \Leftrightarrow \Delta x \cdot \Delta V \geq \frac{h}{2\pi \cdot m}$$

Pour illustrer ce principe, prenons l'exemple d'un électron dont on connaît sa position à

$$\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}, \quad m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$

$$\Delta V \geq \frac{h}{2\pi \cdot m \Delta x}$$

Application numérique :

$$\Delta V \geq \frac{6,625 \cdot 10^{-24}}{2\pi \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-10}} \Leftrightarrow \Delta V \geq 1,16 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

l'incertitude sur la vitesse de l'électron est énorme, donc si on mesure la position de l'électron à 1Å près (c'est la précision), on commet une grande erreur sur la mesure de la vitesse est vice-versa. De même si on a une très grande imprécision sur la position de

l'électron par rapport au noyau on passe alors de la notion de trajectoire à la notion de domaine de probabilité de présence que l'on appelle orbitale (orbitale atomique).

4.15 Règles d'occupation des couches

Lorsqu'on désire obtenir la configuration électronique de l'état fondamental des atomes, il faut savoir combien d'électrons doivent être distribués (nous connaissons ce nombre grâce au numéro atomique Z) mais aussi comment et où il faut les placer. Cette construction est régie par le **principe d'édification** ou "**Aufbau**" qui utilise les règles suivantes:

1) **Le principe d'édification** consiste à "**empiler**" les électrons sur les niveaux d'énergie (c'est à dire dans les cases) un à un en commençant par les niveaux d'énergie les plus bas. De cette manière l'énergie obtenue pour l'ensemble des électrons de l'atome sera la plus basse et correspondra à l'état fondamental. En d'autres termes, il faut occuper les "cases" en y remplissant les électrons tout en respectant l'ordre précisé dans le tableau précédent. Chaque électron aura donc les nombres quantiques n , l et m de la case occupée, complétés par le spin électronique s (ou \uparrow ou \downarrow).

Lors de la première occupation d'une case, on aura: \uparrow ou \downarrow . Le choix \uparrow ou \downarrow est indifférent, mais par convention, on choisit la flèche vers le haut.

Pour H par exemple, on aura une configuration électronique à un électron. Cet électron se placera dans

la couche K, sous-couche $1s$ pour mener à la configuration, $1s^1$, symbolisée par

Lorsqu'une case est simplement occupée, on dit que l'électron est **célibataire** (on dit parfois impair). Lors de la seconde occupation a priori deux cas peuvent se présenter, mais:

2) **Le principe d'exclusion de Pauli** nous apprend que **deux électrons ne peuvent être caractérisés par des nombres quantiques identiques**. Donc sur les quatre nombres quantiques qui caractérisent l'électron, au moins un doit différer des nombres quantiques caractérisant les électrons déjà empilés. Ceci ne nous permet de mettre au maximum que **deux électrons dans une même case**, en les distinguant par leur spin. En d'autres termes, le principe de Pauli nous apprend que: **Chaque orbitale ne peut accepter que deux électrons de spins opposés**.

Par exemple, dans une case quelconque:

- la situation est interdite parce que les spins sont identiques, mais
- la situation est permise.

En conséquence pour les deux électrons de He, on aura une configuration électronique $1s^2$. Ces électrons se placeront dans la couche K, sous-couche 1s pour mener à la configuration symbolisée par

$1s^2$ —

On dit que deux électrons dans une même case sont des électrons **appariés**, ils forment un **doublet** ou une **paire** électronique.

Nous avons ainsi complété les configurations de H, He mais pouvons maintenant aussi construire les configurations des éléments suivants en abordant la couche L et les sous-couches 2s, puis 2p!

Li: c'est un atome à 3 électrons, donc configuration électronique $1s^2 2s^1$ symbolisée par —

Be: atome à 4 électrons de configuration électronique $1s^2 2s^2$ symbolisée par — —

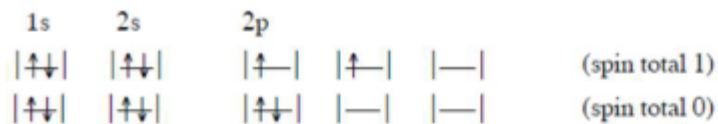
B: atome à 5 électrons de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^1$ symbolisée par — —

3) La règle de Hund! Lorsqu'on est amené à placer les électrons dans une sous-couche à plusieurs cases (p, ou d, f), le tableau des énergies montre que ces cases ont toutes la même énergie. En vertu du principe de Pauli, la même énergie est obtenue en plaçant deux électrons dans une même case ou en les plaçant dans deux cases différentes. La **règle de Hund** permet de choisir parmi ces situations laquelle décrit l'organisation la plus stable des électrons. Elle nous apprend que **lorsqu'il y a plusieurs manières de distribuer des électrons sur des niveaux dégénérés, celle qui correspond au spin électronique total le plus élevé décrit la situation la plus stable**. Le spin total d'un ensemble d'électrons s'obtient en faisant la somme algébrique des spins des électrons individuels.

La configuration de la couche L du carbone peut nous servir d'exemple. Le carbone possède six électrons, nous allons les placer successivement dans les diverses couches, sous-couches et cases en respectant l'ordre des énergies: Les deux premiers vont dans la case 1s de la couche K,

les deux suivants vont dans la case 2s de la couche L,

— les deux suivants vont dans la sous-couche p pour obtenir: _____



On écrit la configuration électronique du carbone sous la forme $1s^2 2s^2 2p^2$ qui précise la répartition des électrons dans les cases, la règle de Hund précisant leur répartition dans la sous-couche p. L'indice supérieur renseigne l'occupation de la sous-couche.

L'application de ces quelques règles simples permet de préciser la configuration électronique de n'importe quel atome.

Remarque :

1- Après remplissage on doit toujours écrire la configuration électronique

comme suit : $(n-1)d^x ns^2$ et non $ns^2 (n-1)d^x$

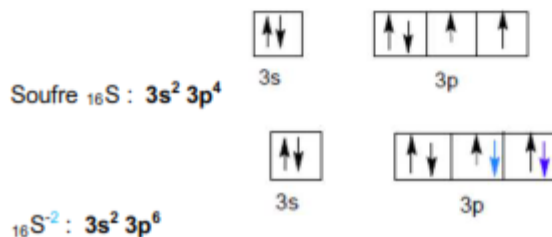
2- Au fur et à mesure que le nombre d'électrons augmente, le nombre d'anomalies augmente, les configurations avec orbitale atomique totalement ou demi rempli sont plus stables.

Exemple:



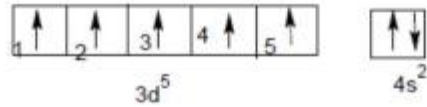
cas des ions : Anion :

On ajoute à la structure un électron ou plus :

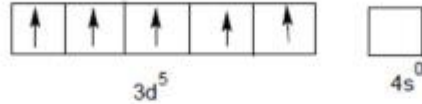


Cations

$^{25}\text{Mn} : 4s^1 3d^5$ couche externe (couche de valence)



$^{25}\text{Mn}^{+2} : 4s^0 3d^5$



4.16 Exceptions à la règle de Klotchkowski :

À partir du niveau $n=4$, le remplissage des OA ne respecte pas rigoureusement la règle de Klotchkowski

Cas de cuivre $^{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ la structure la plus stable est

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

4.17 Les règles de Slater pour le calcul de Z^* :

La définition des OA repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde, une difficulté apparaît avec les atomes polyélectroniques, cette difficulté a été résolue en utilisant des Orbitales Atomiques empiriques ressemblant autant que possible aux solutions exactes. L'ensemble des solutions proposées par Slater est justifiée par l'expérience, le principe déjà abordé, repose sur le fait que l'électron e_i considéré est attiré non pas par la charge Z du noyau, mais par une charge effective Z^* dont le calcul tient compte des répulsions des électrons internes selon la règle de Slater suivante

$$Z^* = Z - \sum \sigma_i$$

Où σ_i : la constante d'écran de l'électron i sur j

Le tableau suivant regroupe les valeurs de la constante d'écran σ_i d'après les règles de Slater

Valeurs de la constante d'écran

L'électron e_j \ L'électron e_i	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f
1s	0,30						
2s2p	0,85	0,35					
3s3p	1	0,85	0,35				
3d	1	1	1	0,35			
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35		
4d	1	1	1	1	1	0,35	
4f	1	1	1	1	1	1	0,35

Exemple d'application :

Soit le carbone de configuration : $1s^2 (2s^2 2p^2)$, la charge nucléaire réelle est $Z=6$, un électron (1s) n'est écrané que par l'autre électron dans l'orbitale atomique (1s), la charge effective qu'il voit est donc :

$$\sigma_i(1s) = 1 \times 0,30 = 0,30$$

$$Z^* = 6 - 0,30 = 5,7$$

Par contre un électron 2s est écrané par les deux électrons de la 1s et par les trois électrons de la couche 2s 2p, la charge effective ressentie par un électron des couches $n=2$ est ainsi :

$$\sigma_i(2s) = 3 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,75$$

$$Z^* = 6 - 2,75 = 3,25$$

$$\sigma_i(2p) = 3 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,75$$

$$Z^* = 6 - 2,75 = 3,25$$

Chapitre V Classification périodique des éléments chimiques

Le dernier élément d'un niveau présente des propriétés chimiques particulières. Ce sont tous des gaz, chimiquement inertes (qui réagissent très difficilement) que l'on a appelés les **gaz rares**.

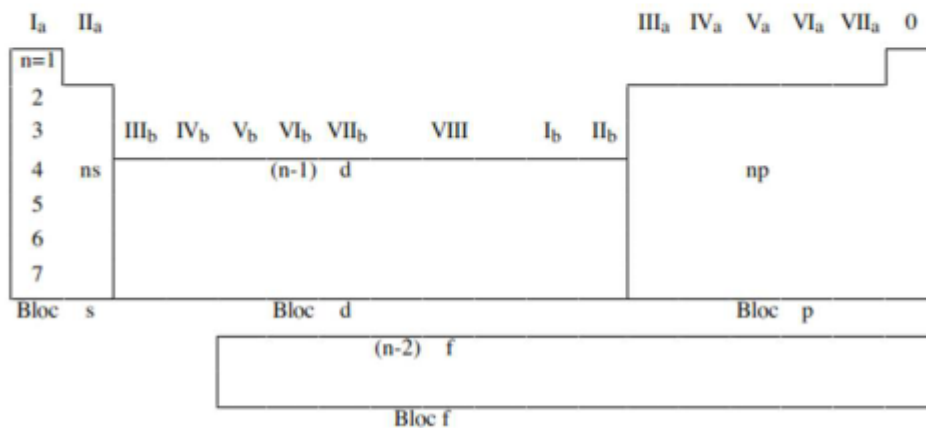
Tous les gaz rares se trouvent ainsi groupés dans la même colonne. L'hélium ne se trouve pas au-dessus du béryllium mais au-dessus du néon de manière à respecter sa propriété de dernier élément d'une couche. Ces gaz rares constituent un **groupe**, le groupe zéro.

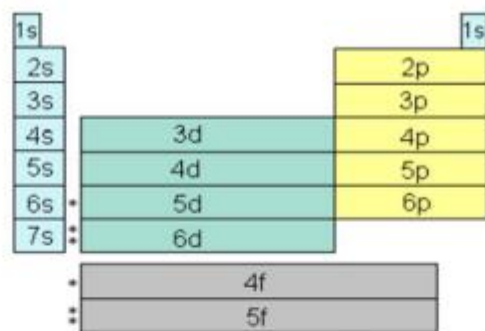
Group : Par définition, un groupe est un ensemble d'éléments qui présentent la même couche externe; la couche interne quant à elle est analogue à celle du gaz rare qui précède.

Tous les éléments qui présentent un seul électron sur leur couche externe appartiennent au groupe I.

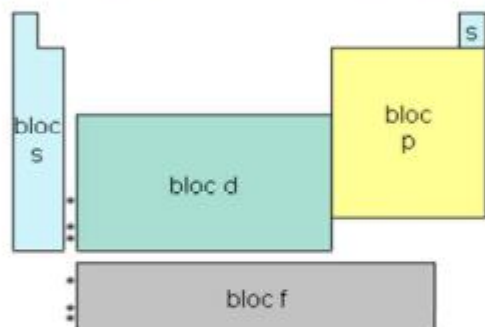
Tous les éléments qui présentent deux électrons sur leur couche externe appartiennent au groupe II. Tous les éléments qui présentent trois électrons sur leur couche externe appartiennent au groupe III, et ainsi de suite....

Pour des raisons de commodité dans la présentation le bloc f a été isolé et le tableau est structuré de la manière montrée ci-dessous.

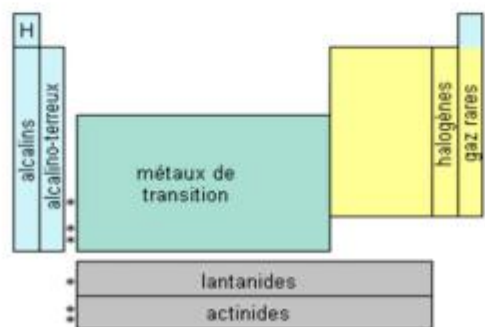




Découpage du tableau périodique suivant le remplissage des sous-couches



Découpage du tableau périodique suivant les blocs



Découpage du tableau périodique suivant la famille des éléments

	Famille	couche externe
I _a	Métaux alcalins	ns ¹
II _a	Métaux alcalino-terreux	ns ²
III _a	M é t a u x terreux	ns ² np ¹
IV _a	Carbonides	ns ² np ²
V _a	Azotides	ns ² np ³
VI _a	Chalcogènes	ns ² np ⁴
VII _a	Halogènes	ns ² np ⁵
0	Gaz Rares	ns ² np ⁶

Configuration électronique de l'état fondamental des éléments du tableau de Mendeleïev.

1	H	1s ¹	
2	He	1s ²	
3	Li	[He] 2s ¹	
4	Be	[He] 2s ²	
5	B	[He] 2s ² 2p ¹	
6	C	[He] 2s ² 2p ²	
7	N	[He] 2s ² 2p ³	
8	O	[He] 2s ² 2p ⁴	
9	F	[He] 2s ² 2p ⁵	
10	Ne	[He] 2s ² 2p ⁶	
11	Na	[Ne] 3s ¹	
12	Mg	[Ne] 3s ²	
13	Al	[Ne] 3s ² 3p ¹	
14	Si	[Ne] 3s ² 3p ²	
15	P	[Ne] 3s ² 3p ³	
16	S	[Ne] 3s ² 3p ⁴	
17	Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵	
18	Ar	[Ne] 3s ² 3p ⁶	
19	K	[Ar] 4s ¹	
20	Ca	[Ar] 4s ²	
21	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	
22	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²	
23	V	[Ar] 3d ³ 4s ²	
24	Cr*	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	
25	Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	
26	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	
27	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	
28	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	
29	Cu*	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	
30	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	
31	Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	
32	Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	
33	As	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	
34	Se	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	
35	Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	
36	Kr	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	
37	Rb	[Kr] 5s ¹	
38	Sr	[Kr] 5s ²	
39	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	
40	Zr	[Kr] 4d ² 5s ²	
41	Nb*	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	
42	Mo*	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	
43	Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	
44	Ru*	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	
45	Rh*	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	
46	Pd*	[Kr] 4d ¹⁰	
47	Ag*	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	
48	Cd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	
49	In	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	
50	Sn	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	
51	Sb	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	
52	Te	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	
53	I	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	
54	Xe	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	
55	Cs	[Xe] 6s ¹	
56	Ba	[Xe] 6s ²	
57	La*	[Xe] 5d ¹ 6s ²	
58	Ce*	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	
64	Gd*	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	
71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	
72	Hf	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	
73	Ta	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	
74	W	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	
75	Re	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	
76	Os	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	
77	Ir	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	
78	Pt*	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	
79	Au*	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	
80	Hg	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	
81	Tl	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	
82	Pb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	
83	Bi	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	
84	Po	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	
85	At	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	
86	Rn	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	
87	Fr	[Rn] 7s ¹	
88	Ra	[Rn] 7s ²	
89	Ac*	[Rn] 6d ¹ 7s ²	
90	Th*	[Rn] 6d ² 7s ²	

91	Pa*	[Rn]	5f ²	6d ¹	7s ²
92	U*	[Rn]	5f ³	6d ¹	7s ²
93	Np*	[Rn]	5f ⁴	6d ¹	7s ²
94	Pu	[Rn]	5f ⁶	7s ²	
95	Am	[Rn]	5f ⁷	7s ²	
96	Cm*	[Rn]	5f ⁷	6d ¹	7s ²
97	Bk	[Rn]	5f ⁹	7s ²	

98	Cf	[Rn]	5f ¹⁰	7s ²	
99	Es	[Rn]	5f ¹¹	7s ²	
100	Fm	[Rn]	5f ¹²	7s ²	
101	Md	[Rn]	5f ¹³	7s ²	
102	No	[Rn]	5f ¹⁴	7s ²	
103	Lr	[Rn]	5f ¹⁴	6d ¹	7s ²
104	Unq	[Rn]	5f ¹⁴	6d ²	7s ²

5.4 Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments :

Après avoir vu la périodicité qui apparaît dans la classification des éléments, nous pouvons étudier l'effet de cette périodicité sur les diverses propriétés de ces éléments. Notamment sur le rayon atomique, sur le potentiel d'ionisation et sur l'affinité électronique.

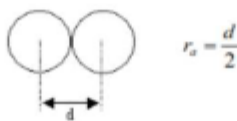
5.4.1 Métaux et non-métaux

Le simple examen de l'aspect extérieur permet de distinguer les **métaux** des **non-métaux**. Les métaux constituent les trois quarts des éléments, ils ont un éclat métallique, sont solides, souvent malléables, bons conducteurs d'électricité et de chaleur. Ils occupent la gauche et le centre du tableau périodique. Chimiquement ils ont tendance à former des ions positifs.

Sur la droite du tableau, on trouve les non-métaux. Certains sont solides (Soufre, Phosphore...), d'autres sont gazeux (chlore, azote...), le brome est liquide. Ils sont isolants et ont tendance à former des ions négatifs.

5.4.2. Le rayon atomique

Le rayon atomique est une grandeur difficile à définir. Il doit permettre d'apprécier la "grosseur" de l'atome; malheureusement, comme nous l'avons souligné dans le modèle ondulatoire, il n'existe pas de frontière définie à l'atome. Le volume occupé par les électrons n'est pas mesurable et la dimension de l'atome ne peut être observée que de manière indirecte.



5.4.3 - Le Rayon Atomique

Le rayon atomique d'un élément est donné par la relation :

$$r = \frac{n^2}{Z_{eff}} a_0 \quad \text{avec } Z_{eff} \text{ charge effective et } a_0 = 0,53 \text{ \AA} \text{ rayon de Bohr}$$

Il est clair qu'est en fonction de Z et n donc :

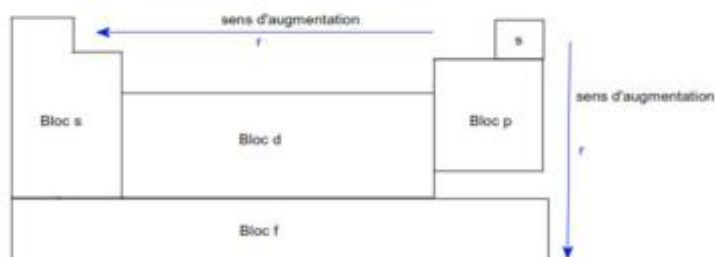
- 1) à l'intérieur de la même période on a le nombre quantique principal qui est (n) fixe (ne varie pas selon la même période) d'où

$$\text{si } Z \nearrow \Rightarrow F_{att} \nearrow \Rightarrow r \searrow$$

Prenons comme exemple les éléments de la même période la troisième période n=3 :

L'élément de la troisième	Na	Mg	Al	Si	P	S
Z	11	12	13	14	15	16
Le rayon atomique r (Å)	1,90	1,60	1,43	1,32	1,28	1,27

Tout au long d'une colonne $Z \nearrow$ le $r \nearrow \Rightarrow$ volume \nearrow donc nuage électronique \nearrow augment et r



Variation de rayon ionique :

Un cation est chargé positivement $r_{cation} < r_{atome}$

$$r(\text{Ca}^{+2}) < r(\text{Ca})$$

$r_{Li} : 0,123 \text{ nm}$ $r_{Li^+} : 0,060 \text{ nm}$

$r_{Al} : 0,125 \text{ nm}$ $r_{Al^{3+}} : 0,005 \text{ nm}$

un anion est chargé négativement donc : $r_{Anion} > r_{atome}$

$r(Cl^-) > r(Cl)$

$r_S : 0,104 \text{ nm}$ $r_{S^{2-}} : 0,184 \text{ nm}$

Important et à retenir

La force d'attraction réellement perçue par un électron est inférieure à celle qu'il percevait s'il était seul. On dit que les autres électrons font écran entre lui et le noyau. Afin de tenir compte de cet **effet d'écran**, on définit pour le noyau une **charge nucléaire effective** différente de sa charge réelle $+Z$.

La formation d'un ion à partir d'un atome s'accompagne d'une importante variation de volume. Les cations (perte d'électrons) sont moins volumineux que les atomes dont ils dérivent, même si la couche externe n'a pas complètement disparue. Les anions (gain d'électrons) sont, au contraire, plus volumineux que l'atome neutre.

$$r_a^+ < r_a < r_a^-$$

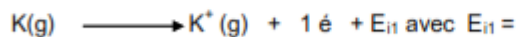
5.4.5 - Energie d'ionisation

C'est l'énergie minimale à fournir à un atome gazeux $X(g)$ dans son état

fondamental pour lui arracher un électron de valence. On parle ainsi de l'énergie :

- 2) la 1^{ère} ionisation : E_{i1} (l'énergie nécessaire pour arracher un électron le moins retenu par le noyau)

$$E_{i1} = E(A^+) - E(A)$$



$$4,31 \text{ eV } E_{i1} = E(K^+) - E(K)$$

- 3) de 2^{ème} ionisation : E_{i2} énergie nécessaire pour arracher le 2^{ème} électron

$$E_{i1} = E(A^{++}) - E(A^+)$$



$$31,7 \text{ eV } E_{i1} = E(K^{++}) - E(K^+)$$

- 4) de n^{ième} ionisation:

Ainsi


$E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < \dots < E_{in}$: plus l'électron est loin du noyau plus il est facile à l'extraire

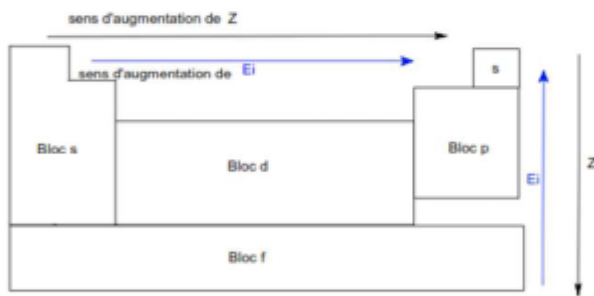
Les e^- internes possèdent une énergie d'ionisation supérieure à celle des électrons de valence.

$$E_{in} = E(A^{+n}) - E(A^{+(n-1)})$$

Dans une **période**, E_i augmente à peu près régulièrement quand Z croît ; ceci correspond à une augmentation continue de la charge du noyau, et à une augmentation en parallèle de la charge effective

Dans un **groupe** quelconque, E_i diminue quand Z augmente. Ce phénomène est dû à un effet d'écran croissant des électrons périphériques qui diminuent la charge élevée positive du noyau vue par l'électron le plus externe appelée charge effective, lequel est moins lié au noyau que les autres électrons.

On résumé 



Des observations générales faites sur ce phénomène d'ionisation, on peut conclure que:

- 1) L'énergie d'ionisation augmente dans une période de gauche à droite. Ceci se justifie par le fait que l'électron est d'autant plus lié que la charge effective Z^* exercée par le noyau augmente et par conséquent que sa distance moyenne au noyau diminue. Elle sera la plus grande pour le gaz rare, et diminuera de manière considérable pour l'élément qui suit.

2) Dans un groupe, le potentiel d'ionisation diminue avec l'augmentation du nombre quantique

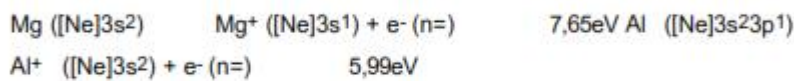
principal. L'électron périphérique s'éloigne du noyau, est moins lié et l'énergie de la couche correspondante est plus élevée (donc plus proche de $n=$).

3) L'énergie d'ionisation est sensible à la nature de la sous-couche dont on extrait l'électron.

Ainsi pour le magnésium, il faut fournir 7,65 eV pour lui arracher un électron, alors qu'il n'en faut que

5,99eV pour l'atome suivant (Al). La configuration électronique permet d'expliquer ce fait. La couche

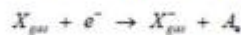
3p est moins stable que la couche 3s et l'électron correspondant à 3p est moins lié:



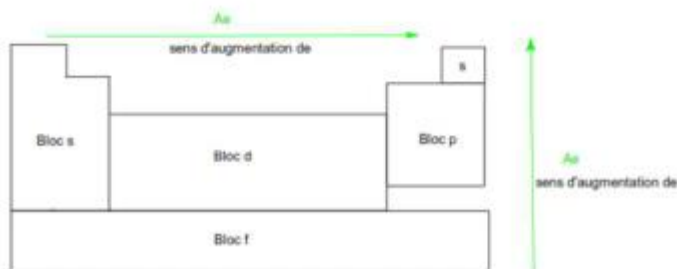
4) Pour ces mêmes raisons, la variation de l'énergie d'ionisation est faible au sein des éléments de transition d'une même période.

5.4.6 Affinité électronique « Ae »

L'affinité électronique A_e est l'énergie qui accompagne la capture d'un électron par un élément X, dans son état gazeux, pour former l'anion.



Par comparaison avec l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique lui serait équivalente en valeur absolue. Ceci induit que A_e varie dans le même sens que E_i dans le tableau périodique.



Important est à retenir

Soit une molécule AB, l'atome A prendra plus facilement l'électron de l'atome B que si :

l'affinité électronique A_e de A est plus élevée.

l'énergie d'ionisation E_i de B est plus faible.

Ainsi :

A est un élément attracteur d'électrons est appelé atome **électronégatif**

B est un élément donneur d'électrons est appelé atome **électropositif**

5.4.7 L'électronégativité

Comme nous venons de le voir, l'analyse des affinités électroniques et des potentiels d'ionisation montre que certains atomes ont une grande énergie d'ionisation et une forte affinité électronique. Ceci signifie qu'ils n'ont aucune tendance à perdre un électron mais qu'ils ont une forte tendance à accepter un électron formant ainsi un ion négatif. D'autres présentent des tendances inverses et forment facilement des ions positifs.

Ce double aspect peut s'exprimer par une seule grandeur, "l'électronégativité" (symbole χ) .

L'électronégativité est un concept introduit pour mesurer la tendance qu'a un atome à garder ses électrons voire à capter d'autres électrons. La mesure de cette tendance se fait à partir d'expériences diverses et la définition de l'électronégativité n'est donc pas unique. C'est au sein des molécules qu'elle trouve sa plus grande utilité par ce qu'elle permet d'y mesurer la compétition entre atomes pour le partage des électrons. Cette discussion sera abordée dans le chapitre consacré à la liaison chimique. Néanmoins, il est intéressant d'introduire certains aspects dès à présent et de préciser les deux approches couramment utilisées: l'électronégativité selon Mulliken et l'électronégativité selon Pauling.

- a) **Définition de Mulliken** : l'électronégativité d'un élément est la moyenne de son affinité électronique A_e et de son énergie d'ionisation E_i (Mulliken définit l'électronégativité comme la moyenne arithmétique entre E_i et A_e ,

$$\chi = \frac{k}{2}(I - A_e)$$

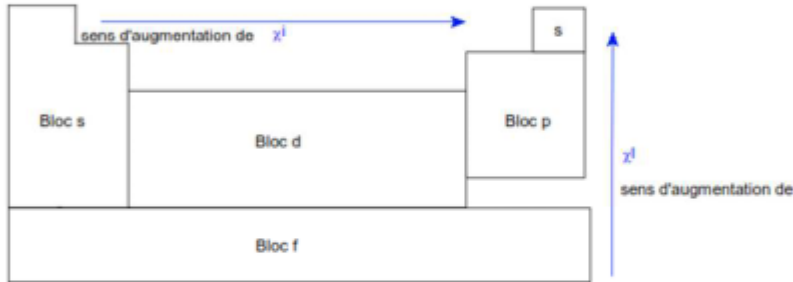
avec k : = 0,317 eV⁻¹ pour s'accorder avec l'échelle de Pauling

b) **Définition de Pauling** : la différence d'électronégativité entre les éléments A et B a pour expression :

$$|\Delta \chi_{AB}^P| = |\chi_A^P - \chi_B^P| = \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}}$$

Où :

E_{A-B} , E_{A-A} , et E_{B-B} sont respectivement les énergies de liaison (en KJ/mol) des molécules diatomiques A-B, A-A et B-B



important est a retenir

Soit une molécule AB, l'atome A prendra plus facilement l'électron de l'atome B que si :

- l'affinité électronique A_e de A est plus élevée.
- l'énergie d'ionisation E_i de B est plus faible.

Ainsi :

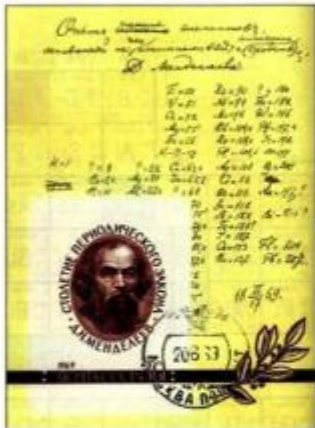
A est un élément attracteur d'électrons est appelé atome **électronégatif**

B est un élément donneur d'électrons est appelé atome **électropositif**

Remarque : les gaz rares n'ont pas d'électronégativité car leur couche de valence est saturée ils sont considérés comme éléments inertes.

5. Classification périodique des éléments chimiques

Dès 1869 Mendeleïev avait noté des régularités dans les propriétés des éléments chimiques. Cette constatation l'avait amené à classer les éléments par ordre de masses atomiques croissantes dans un tableau formé de lignes et de colonnes. Ce rangement est réalisé de telle sorte que les éléments présentant des analogies se trouvent dans la même colonne.



			Ti=50	Zr=90	?=180
			V=51	Nb=94	Ta=182
			Cr=52	Mo=96	W=186
			Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4
			Fe=56	Ru=104,4	Ir=198
			Ni=Co=59	Pd=106,6	Os=199
			Cu=63,4	Ag=108	Hg=200
H=1					
Be=9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112		
B=11	Al=27,4	?=68	Ur=116	Au=197?	
C=12	Si=28	?=70	Sn=118		
N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?	
O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?		
F=19	Cl=35,5	Br=80	J=127		
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207
		?=45	Ce=92		
		?Er=66	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,6	Th=118?		

5.2 la classification périodique moderne :

La classification de Mendeleïev rangeait les éléments dans l'ordre croissant de leurs masses atomiques, alors qu'en réalité un élément est défini par son numéro atomique Z et non par sa masse atomique, qui peut varier par suite de l'existence d'isotopes. La classification moderne est basée sur l'ordre croissant de Z .

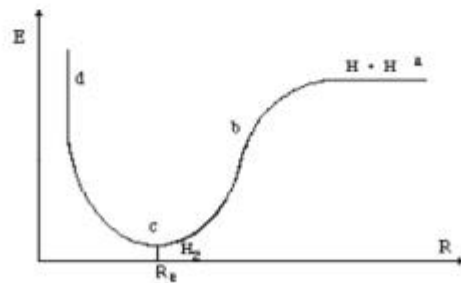
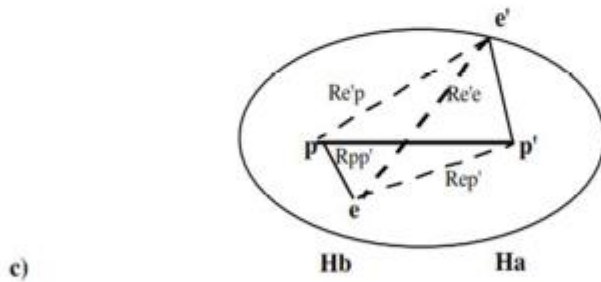
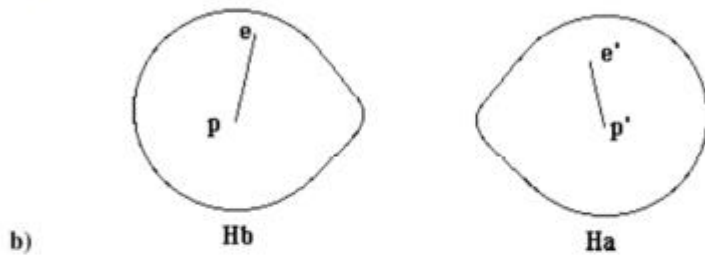
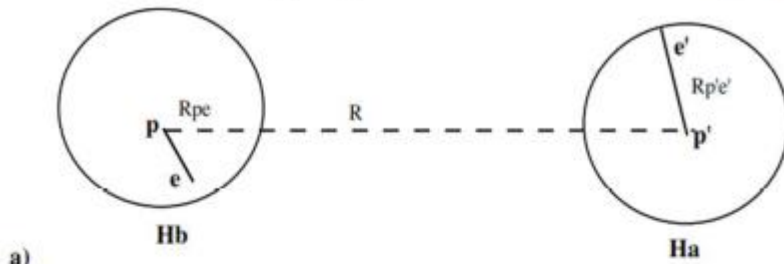
5.3 Le tableau périodique est réparti en :

Period : On appelle **période** l'ensemble des éléments du tableau qui correspondent au remplissage d'un niveau, c'est-à-dire, d'une ligne dans ce tableau. Ce nombre est repris dans la seconde colonne du schéma précédent.

- [Chapitre IV Structure électronique de l'atome](#)

Forces d'attraction: $F = \frac{-e^2}{R_{ep'}^2} + \frac{-e^2}{R_{e'p}^2}$

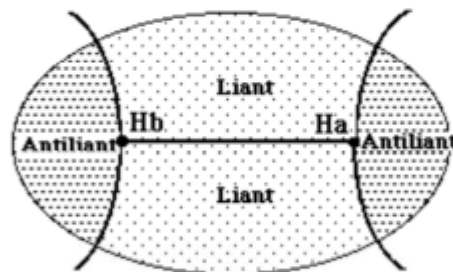
Forces de répulsion: $F = \frac{e^2}{R_{e'e}^2} + \frac{e^2}{R_{pp'}^2}$



Description de la formation de la liaison H₂.

Lorsqu'on obtient la structure d'équilibre, les électrons et les protons de la molécule de dihydrogène sont dans une disposition spatiale telle que les diverses forces attractives et répulsives s'équilibrent. L'interdistance $R_{pp'}$ à l'équilibre est la longueur de liaison, c'est-à-dire le double du rayon de covalence de l'atome d'hydrogène tel que définit précédemment

A cause de leur caractère ondulatoire, les électrons ne peuvent être localisés. Comme nous l'avons vu dans l'atome, on peut toutefois détecter leur probabilité de présence ou leur densité (par exemple par la diffraction des rayons X). Son analyse montre que dans la molécule, la probabilité de trouver les électrons entre les deux noyaux est plus grande que la probabilité de trouver les électrons au-delà des noyaux. On dit que la région entre les noyaux est liante alors que la région au-delà des noyaux est antiliante. La liaison chimique est donc due essentiellement à une **augmentation de la concentration en électrons entre les noyaux**.



Description des domaines dans la liaison H_2 .

6.2- Différents types de liaisons

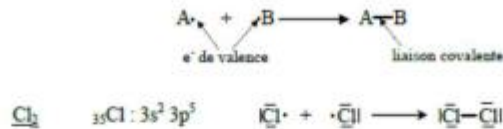
Généralement on distingue les liaisons fortes et les liaisons faibles. Parmi les premières, on trouve les liaisons ioniques, covalentes et métalliques. Les liaisons faibles sont principalement les liaisons par forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène.

A) Liaison covalente et de coordinence

Liaison covalente

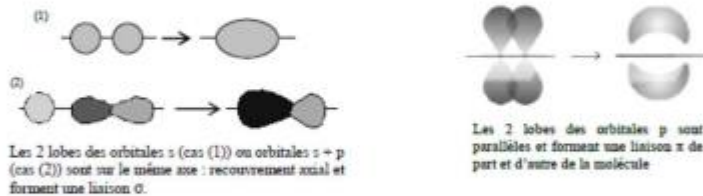
Une liaison covalente est une liaison dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron d'une de ses couches externes (e^- de valence) afin de former un doublet d'électrons liant les atomes. On symbolise ce type de liaison par un tiret.

Exemple



Important et à retenir

Les liaisons covalentes sont des liaisons (sigma) les plus fortes (car le recouvrement axial est plus important que le recouvrement latéral), et il ne peut exister qu'une seule liaison entre deux atomes, si des liaisons supplémentaires sont créées (liaisons multiples), elles sont faibles et sont de type liaison π (pi) (recouvrement latéral).

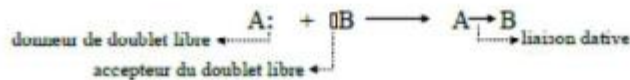


B) Liaison covalente de coordinence ou dative

La liaison dative est une liaison dans laquelle le doublet liant mis en commun est apporté par un seul des atomes donneur de doublet à l'autre qui joue le rôle d'accepteur.

- le donneur doit posséder un doublet libre.
- l'accepteur doit posséder une case ou orbitale atomique vide (lacune électronique).

On symbolise une liaison dative par une flèche dirigée du donneur vers l'accepteur.

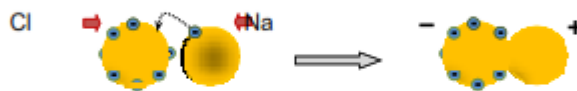


C) Liaison ionique

La liaison ionique se caractérise par le fait que deux atomes ne partagent pas mais échangent des électrons. Il s'agit au fait d'un type de liaison chimique qui peut être constitué par une paire d'atomes possédant une grande différence d'électronégativité, typiquement entre un métal et un non-métal. De sorte que le métal donne un ou plusieurs électrons pour former un cation et le non-métal capte ces électrons pour former un anion. Ainsi, les deux ions formés acquièrent souvent la configuration du gaz noble (ils respectent la règle de l'octet) et la stabilité de la liaison est assurée par l'interaction électrostatique entre le cation et l'anion.

Exemple :

Le chlorure de sodium NaCl (Sel de cuisine) :



Lors de l'échange d'électrons entre ces deux atomes, l'atome Na libère son électron de valence ($3s^1$) pour prendre une charge positive ($\text{Na}^+ : [\text{Ne}]$). L'atome Cl quant à lui prend l'électron que Na vient de libérer, ce qui lui donne une charge négative ($\text{Cl}^- : [\text{Ar}]$). Une attraction s'exerce alors entre Na^+ et Cl^- , permettant la formation de la molécule.

Important et à retenir

La liaison ionique pure n'existe pas. L'ensemble des composés présentent un degré de liaison covalent. Plus la différence d'électronégativité entre deux atomes est importante, plus la liaison présente un caractère ionique.

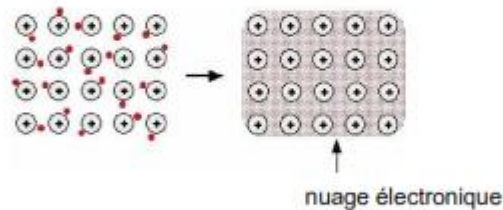
Les composés ioniques amènent l'électricité à l'état fondu ou en solution. Ils possèdent le plus souvent un point de fusion élevé et sont fréquemment solubles dans l'eau.

Contrairement à la liaison covalente, la liaison ionique n'est pas dirigée ni située. Dans un cristal ionique les anions et les cations s'attirent mutuellement dans l'ensemble des directions de l'espace.

D) Liaison métallique

La liaison métallique est une liaison qui permet la cohésion des atomes d'un solide. Ces atomes mettent en commun un ou plusieurs électrons, dits électrons libres. Ces électrons externes se délocalisent et se comportent comme s'ils étaient libres, tout en restant dans l'échantillon. C'est cette libre mobilité des électrons entre les noyaux d'atomes métalliques positifs qui fait que les métaux sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité. Ainsi, c'est le nombre d'électrons mis en commun entre les atomes métalliques qui assurera la force de la liaison. Plus un atome métallique possède d'électrons de valence à mettre en commun avec les autres atomes de métal, plus la liaison métallique sera forte, le métal sera dur et la température de fusion et d'ébullition seront élevées.

On peut décrire le métal comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles, d'où la grande conductivité électronique des métaux.

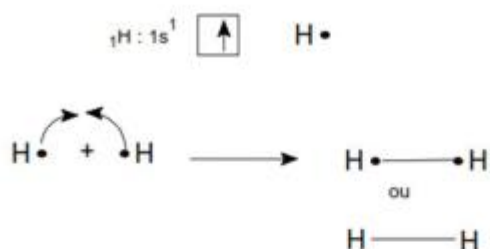


c- diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires

Lewis a proposé en 1919, un modèle auquel il définit la liaison covalente comme étant le résultat d'un partage d'électrons : entre deux atomes les schémas de Lewis permet de représenter la liaison, en visualisant la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres et les ions. Les électrons célibataires sont représentés par des points, les doublets (paires) d'électrons sont désignés par des tirets, on distingue des doublets liants (DL) et les doublets non liants (DNL).

Exemple d'application :

Formation de la liaison covalente au sein de la molécule de dihydrogène H_2



6.3 La Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison

6.4 Polarité des liaisons et Moment dipolaire

La polarisation d'une liaison est étroitement liée à la différence d'électronégativité des atomes liés entre eux. Plus la différence est importante, plus la liaison est polarisée.

a) Liaison polaire et apolaire

Une liaison est polaire, si la différence des électronégativités des atomes formant la liaison n'est pas nulle, créant ainsi une dissymétrie du nuage électronique. En effet, l'atome le plus électronégatif attire vers lui le doublet de la liaison, acquérant un excédant de charge négative noté $-\delta$, tandis que l'autre atome, le moins électronégatif, se retrouve avec un déficit de charge noté $+\delta$, bien entendu l'ensemble reste électriquement neutre.

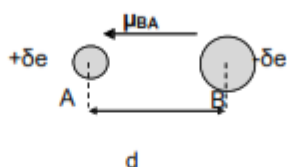
Exemple : H-O ; C-F ; N-O

Une liaison est apolaire, si la différence des électronégativités des atomes formant la liaison est nulle, créant ainsi une symétrie du nuage électronique. Cette liaison est purement covalente. (voir annexe page 147 : valeurs d'électronégativité)

Exemple : H-H ; Cl-Cl ; C-I ; N-Cl

6.5 Moment dipolaire

La dissymétrie de la densité électronique au sein de la liaison conduit à l'existence d'un dipôle dont l'intensité est mesurée par le moment dipolaire (ou moment électronique moléculaire) noté μ . Par définition, le moment dipolaire μ est le vecteur résultant entre deux charges de signes opposées et distantes de « d ». L'orientation du dipôle est dirigée du pôle négatif vers le pôle positif c'est-à-dire de l'atome le plus électronégatif vers le plus électropositif.



Attention !! La convention répandue encore dans certains ouvrages de chimie est l'orientation inverse, bien qu'elle ne doit plus être utilisée.

$$\mu \vec{=} q \cdot d = \delta e \cdot d \vec{r}$$

δ représente le caractère ionique (ou l'ionicité) de la liaison. Pour une valeur de δ égale à

$\delta = 0$, la liaison est purement covalente (100% apolaire)

$\delta = 1$, la liaison est purement ionique (100% polaire)

$0 < \delta < 1$, la liaison est dotée de la dualité de caractère $\Rightarrow \delta\%$ ionique et $100 - \delta\%$ covalente.

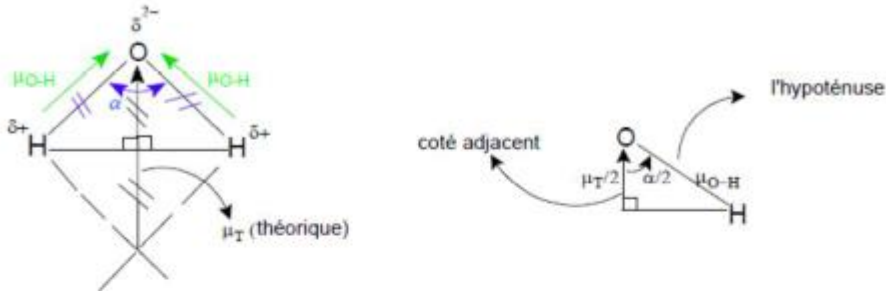
L'unité de μ dans le système international est le Coulomb-mètre (C.m). En pratique, on utilise le Debye (D), avec $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Remarque :

Le moment dipolaire permanent d'une molécule poly atomique est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaisons

Exemple d'application : calcul du moment dipolaire total de la molécule d'eau avec :

$$\mu_{\text{O-H}} = 1,51 \text{ D et } \alpha (\text{H-O-H}) = 105^\circ$$



Puisque la bissectrice forme un triangle rectangle donc :

$$\cos(\alpha/2) = \frac{\mu_T}{2 \mu_{\text{O-H}}} \Leftrightarrow \mu_T = 2 \cdot \mu_{\text{O-H}} \cos(\alpha/2)$$

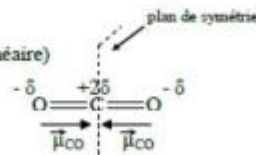
Application numérique : μ_T (théorique ou calculé) = $2 \cdot 1,51 \cos(52,5^\circ) = 1,838 \text{ D}$ Le moment dipolaire total théorique (calculé) μ_T (théorique) = $1,838 \text{ D}$ Le moment dipolaire total expérimental μ_T (expérimental) = $1,85 \text{ D}$

Il faut signaler que le moment dipolaire global peut être nul par compensation des moments dipolaires de liaisons dans le cas des molécules symétriques

Exemple:

Soit la molécule CO_2 avec $\theta (\widehat{\text{OCO}}) = 180^\circ$ (molécule linéaire)

$$\mu_{\text{CO}_2} = 2 \mu_{\text{CO}} \cdot \cos \frac{180}{2} = 0$$



6.7 Caractère ionique d'une liaison covalente

Généralement les liaisons entre atomes différents sont intermédiaires entre des liaisons covalentes et des liaisons ioniques pures. Dans ce cas, on dit que la liaison covalente possède un certain caractère ionique (C.I), qui est d'autant plus fort que la différence d'électronégativité entre les atomes est grande. Le pourcentage de

caractère ionique (ou pourcentage de la charge partielle relative) peut être évalué à l'aide des moments magnétiques, par la relation :

$$\%CI = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{thé}}} \cdot 100 = \frac{\delta e \cdot d}{e \cdot d} \cdot 100 = \delta \cdot 100$$

μ_{exp} : moment dipolaire expérimental.

$\mu_{\text{thé}}$: moment dipolaire théorique ; la molécule est considérée totalement polarisée % ionique

Exemple :

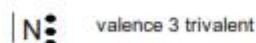
Soit la molécule HCl avec un $\mu_{\text{exp}} = 1,08$ D et une longueur de la liaison H-Cl = 0,128 nm

$$\%CI = \frac{1,08 \times 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,128 \cdot 10^{-9}} \times 100 \Rightarrow \%CI = 17\%$$

Contrairement à ce qu'on pourrait le croire, la molécule de HCl est à 17% ionique uniquement et à 83% covalente.

6.8 La valence de l'atome :

Par définition, la valence d'un élément chimique est le nombre maximal de liaisons chimiques (doublets liants) qu'il peut former. Cette notion est directement liée à la configuration électronique des électrons de valence de l'élément chimique considéré (état fondamental ou état excité). Elle est égale au nombre d'électrons célibataires situés dans la couche externe (de valence)



Remarque

Les gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), ont une couche de valence naturellement complète, et ne s'unissent donc pas à d'autres atomes : leur valence est de 0. Pour cette raison, on les trouve dans la nature sous la forme de gaz monoatomiques.

6.9 Règle de l'octet

Combien de doublets un atome peut-il mettre en commun? Pour répondre à cette question, Lewis a proposé la règle de l'octet : **les atomes partagent autant de doublets d'électrons qu'il faut pour s'entourer de quatre doublets**

- [Chapitre IV La formation d'une molécule et la liaison chimique](#)

d'électrons, c'est-à-dire d'un octet. Cette règle n'est pas valable pour les atomes d'hydrogène et d'hélium (1^{ère} période) qui s'entourent d'un seul doublet pour réaliser la configuration $1s^2$ de l'atome d'hélium.

La règle de l'octet permet d'expliquer, par exemple, la formation du fluorure d'hydrogène HF, de l'eau H₂O, de l'ammoniac NH₃ et du méthane CH₄, ou du diazote N₂ :

Charge formelle

Pour certaines applications il est intéressant d'affecter une **charge formelle** à chaque atome à partir de la définition suivante :

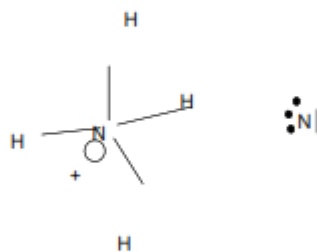
$$\text{Charge formelle} = n_V - (n_{\text{DNL}} + n_{\text{DL}}/2)$$

n_V : nombre d'électrons de valence de l'atome tout seul

n_{DNL} : nombre d'électrons non liants de paires libres (DNL) après formation de la

molécule n_{DL} : nombre d'électrons liants partagés

Prenons l'exemple suivant :



$$\text{Charge formelle sur l'atome d'azote} = 5 - (0 + 8/2) = +1$$

La charge formelle indique donc le nombre d'électrons que l'atome a gagné ou perdu lors de la formation des liaisons covalentes.

6.10 Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR

Théorie V.S.E.P.R (Valence **S**chell **E**lectron **P**airs **R**epulsion soit Répulsion des Paires Electroniques de la couche de Valance)

Dans ce modèle, la disposition dans l'espace des doublets mentionnés dans le modèle de Lewis, est imposée par la **répulsion entre les nuages électroniques de valence** de chaque atome. Il s'agit d'un procédé de raisonnement simple est efficace pour connaître la géométrie des molécules en appliquant les **règles de Gillespie**

Règle 1 : On s'intéresse à tous les doublets d'électrons de la couche de valence de l'atome central **A**. On note **m** le nombre de doublets liants (qui participent à la liaison) et **n** le nombre de doublets non liants (qui ne participent pas à la liaison). On note **(m + n)** le nombre total de doublets. Ainsi, on obtient une formule de type :



Question : Comment choisit-on l'atome central ?

1^{ère} condition : On choisit l'atome dont le coefficient stoechiométrique est le plus petit. Sinon, passer à la deuxième condition.

2^{ème} condition : On choisit l'atome dont le nombre d'électrons célibataires est le plus élevé.

Sinon, passer à la troisième condition.

3^{ème} condition : On choisit l'atome dont le numéro atomique **Z** est le plus élevé.

Exemple

Géométrie de la molécule NH_3 selon Gillespie

l'atome central est N **A** (choix établi selon la 1^{ère} condition).

l'atome lié est H, avec **m** = 3 doublets liants **X₃**

l'atome N dans cette molécule présente un doublet libre (**n** = 1) **E_n** = **E**

Résultat : NH_3 est de type : **AX₃E** géométrie : **Pyramidale**

Pour la molécule CH_4 , elle est de type **AX₄** géométrie : **Tétraédrique**

Règle 2 : Dans le cas où la molécule présente des liaisons covalentes multiples (+). Seul la liaison simple () est prise en considération.

Exemple :

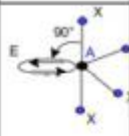
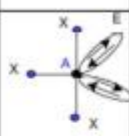
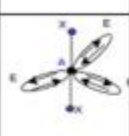
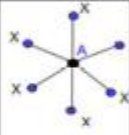
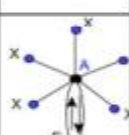
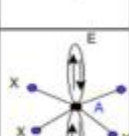
Géométrie de la molécule C_2H_4 ($H_2C = CH_2$)

l'atome central est C **A** (choix établi selon la 1^{ère} condition).

l'atome est lié à 2 H et 1 C, avec **m** = 3 doublets liants **X₃**

l'atome C ne présente pas de doublets liants (**n** = 0) **E_n** = **0**

Nombre total de doublets (n+m)	Hybridation	Valeurs des angles entre doublets (α)	Arrangement spatial (figure de répulsion)	Type (forme des molécules)		Nombre de liaison (n)	Géométrie des molécules	Représentation
				AX ₂				
2	sp	180°	Droite	AX ₂	HCN CO ₂	2	Linéaire	
		Pas d'angle		AXE	N ₂ CO	1		
3	sp ²	120°	Triangle équilatéral	AX ₃	BF ₃ CO ₃	3	Triangle équilatéral	
				AX ₂ E	O ₃	2	En V	
4	sp ³	109,48°	Tétraèdre	AX ₄	CH ₄	4	Tétraèdre	
				AX ₃ E	NH ₃	3	Pyramide à base triangulaire	
				AX ₂ E ₂	H ₂ O	2	En V	
5	sp ³ d Ou dsp ³	120° dans le plan équatorial	Bipyramide trigonale	AX ₅	PCl ₅	5	Bipyramide à base triangulaire	

		90° entre les doublets perpendiculaires au plan				e	
			AX_4E_1	SF_4	4	Tétraèdre déformé	
			AX_3E_2	ClF_3	3	En T	
			AX_2E_3	XeF_2	2	Linéaire	
6	sp^3d^2 Ou d^2sp^3	90°					
			AX_6	SF_6	6	Bipyramide à base carrée (octaèdre)	
			AX_5E_1	BrF_5	5	Pyramide à base carrée	
			AX_4E_2	XeF_4	4	Carrée plane	

6.11 Distorsions angulaires :

A° Influence du doublet non-liant sur l'angle de liaison X-A-X :

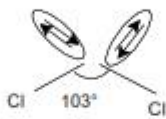
Les molécules CH_4 , NH_3 et H_2O ont la même figure de répulsion, à savoir le tétraèdre. Les angles X-A-X des liaisons sont par contre différents dans ces trois molécules : $109,5^\circ$ pour la liaison H-C-H, 107° pour H-N-H et $104,5^\circ$ pour H-O-H (voir figure). On remarque donc que l'atome central est lié avec le même atome qui est l'hydrogène, de même la répulsion entre doublet non-liant (DNL) provoque l'ouverture de l'angle X-A-X.



B° Influence de l'électronégativité

Comment peut-on expliquer la différence de l'angle des liaisons dans les molécules suivantes de même géométrie :

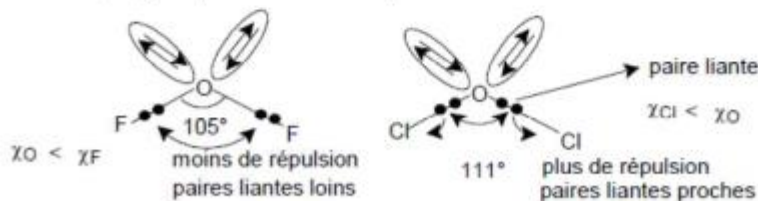
O



S

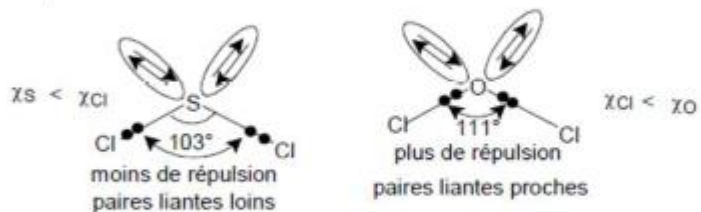
Nous remarquons que : l'ensemble de molécules proposés ont la configuration AX_2E_2 selon VSEPR. Donc la géométrie de base est un tétraèdre, l'angle théorique dans le tétraèdre est $109,5^\circ$, mais à cause de la présence des doublets non liants libres (DNL) comme nous avons vu auparavant l'angle est réduit il y'a **distorsions angulaires**.

- comparons les liaisons F-O-F et Cl-O-Cl : l'atome lié est différent Cl, F. le fluore est plus électronégatif que l'oxygène, il va attirer vers lui la paire liante. les paires liantes sont plus proche de atome lié le fluore (différence importante d'électronégativité) donc on a moins de répulsion, alors que dans le cas de la liaison Cl-O-Cl les paires liantes sont plus proche de l'atome central, il y'a répulsion mutuelle qui tend à écarter les liaisons



- comparons les liaisons Cl-S-Cl et Cl-O-Cl :

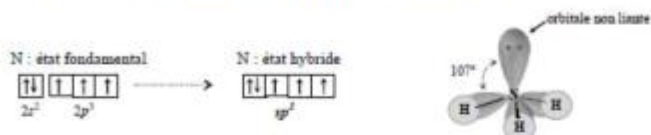
Le soufre est moins électronégatif (2,5) que le chlore (3) les paires liantes sont plus proches des atomes liés, donc moins de répulsion (les paires liantes sont loin)



l'atome le plus électronégatif attire vers
 lui le plus les doublets (paires) liantes

NH₃ :

Cette molécule d'ammoniac présente 3 liaisons N-H. De même, que pour le méthane, l'hybridation des orbitales de valence de l'atome d'azote donne des orbitales hybrides sp^3 avec des angles de 107° proches de 109° . Cette légère différence est due à la répulsion entre l'orbitale liante et l'orbitale non liante.

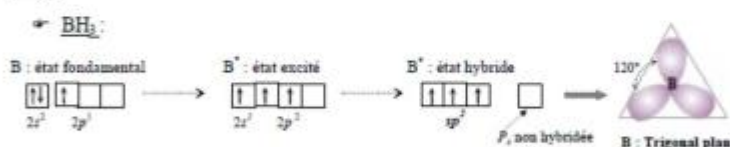


b) Hybridation sp^2

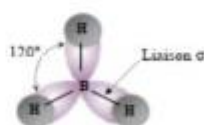
Elle résulte de l'hybridation de 1 OA s avec 2 OA p . Cette hybridation correspond à un recouvrement entre trois orbitales et donne lieu à des orbitales hybrides identiques sp^2 . La position de ces orbitales les unes par rapport aux autres adoptent une géométrie d'un triangle équilatéral, avec des angles entre les axes de 120° . L'hybridation ainsi obtenue présente une forme géométrique trigonale.

Exemple :

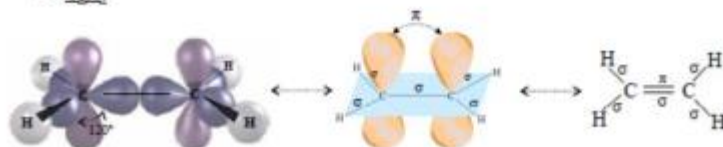
BH₃ :



Le recouvrement axial des trois orbitales hybrides sp^2 du bore et l'OA $1s$ de l'hydrogène forme 3 OM \Rightarrow 3 liaisons σ (libre rotation autour de l'axe B-H)



\leftarrow C₂H₄



Le recouvrement axial des trois orbitales hybrides sp^2 du bore et l'OA $1s$ de l'hydrogène forme 3 OM
3 liaisons (libre rotation autour de l'axe B-H)

Le recouvrement axial donne 5 liaisons au total : 4 liaisons (C–H) + 1 liaison (C–C).

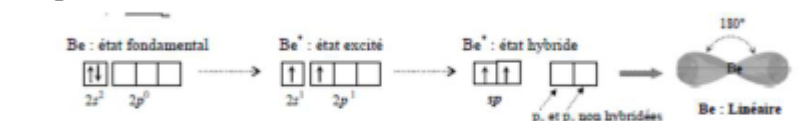
La disposition proche des orbitales $2p_z$ non hybridées (de chaque atome C) conduit à un recouvrement latéral qui donne une liaison π (rotation bloquée autour de l'axe C–C)

c) Hybridation sp

Elle résulte de l'hybridation de 1 OA s et de 1 OA p . La position de ces orbitales les unes par rapport aux autres adoptent une géométrie linéaire, avec des angles entre les axes de 180° .

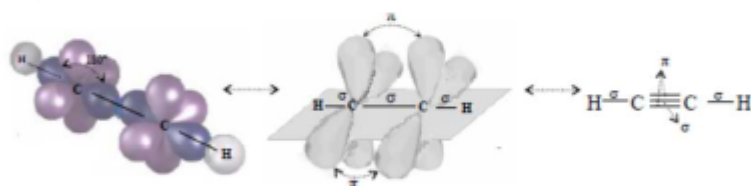
Exemple :

a) BeH_2



Le recouvrement axial des deux orbitales hybrides sp du béryllium et l'OA $1s$ de l'hydrogène forme 2 liaisons (libre rotation autour de l'axe Be–H)

b) C_2H_2



Le recouvrement axial donne 3 liaisons au total : 2 liaisons (C–H) + 1 liaison (C–C). La disposition proche des orbitales non hybridées $2p_y$ et de $2p_z$ (de chaque atome C) conduit à un recouvrement latéral pour donner deux liaisons π (rotation bloquée autour de l'axe C–C)

d) Hybridation spd

Ce type d'hybridation est généralement rencontré chez les d-éléments, en faisant participer l'orbitale d . De sorte que les orbitales d s'hybrident avec celles de s et p pour donner des orbitales hybrides identiques. Cette hybridation est à la base de la formation des complexes comme par exemple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

De ces différents orbitales hybrides, on trouve :

dsp^2 : exemple $([PtCl_4]^{2-})$, l'hybridation résultante présente une forme géométrique carrée.

d^2sp^3 : exemple $[Fe(CN_6)]^{4-}$, l'hybridation résultante présente une forme octaédrique

sp^3d : exemple (PCl_5) , l'hybridation résultante présente une forme bipyramide à base carrée

sp^3d : exemple (IF_5) , l'hybridation résultante présente une forme bipyramide à base pentagonale

Important et à retenir

Il nous est possible de connaître l'hybridation d'une molécule à partir de sa géométrie **AXmEn** (V.S.E.P.R), la procédure est la suivante :

$m + n = 2$ Hybridation de 1 OA « **s** » et 1 OA « **p** » Hybridation : **sp**

$m + n = 3$ Hybridation de 1 OA « **s** » et 2 OA « **p** » Hybridation : **sp^2**

$m + n = 4$ Hybridation de 1 OA « **s** » et 3 OA « **p** » Hybridation : **sp^3**

$m + n = 4$ Hybridation de 1 OA « **s** », 2 OA « **p** » et 1 OA « **d** »

Hybridation : **sp^2d**

$m + n = 5$ Hybridation de 1 OA « **s** », 3 OA « **p** » et 1 OA « **d** »

Hybridation : **sp^3d**

$m + n = 6$ Hybridation de 1 OA « **s** », 3 OA « **p** » et 2 OA « **d** »

Hybridation : **sp^3d^2**

6.13 La liaison chimique dans le modèle quantique :

6.13.1- Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO) :

Cette méthode appelée : Linear Combination of Atomic Orbitals (LCOA) proposée par Mulliken en 1932, consiste à admettre pour une molécule diatomique que l'orbitale moléculaire ψ , fonction d'onde décrivent les (é) de la liaison dans la molécule AB, peut être présentée sous forme d'une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomique ψ_A et

ψ_B mises en commun par les deux atomes A et B. donc lors de la formation de liaison entre

l'atome A et B on a une fusion (recouvrement) des deux orbitales atomiques (O.A) en orbitales moléculaire (O.M). Selon cette méthode les O.M ont la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ψ_i .

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i \text{ Dans le cas d'une molécule : A-B}$$

La combinaison de N orbitales atomiques donne N orbitales moléculaires, la moitié N/2 sont des O.M liantes : c'est des combinaisons linéaires d'O.A de même signe dans la région de recouvrement, c'est un recouvrement positif.

Le reste N/2 des O.M est antiliantes c'est des O.M relatives à des O.A de signe opposé soit un recouvrement négatif. Les O.M Antiliante sont représentées par une étoile *

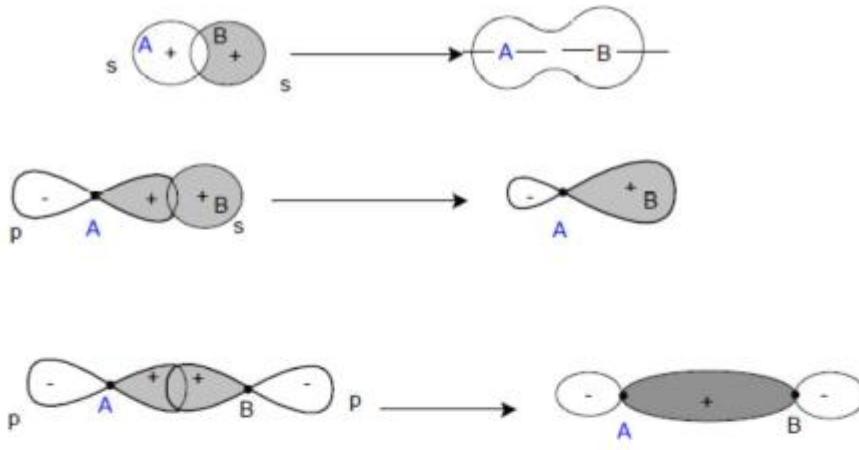
Remarque :

Une orbitale est un volume dans l'espace où la probabilité de trouver un électron est de 95%.

a- Formation et nature des liaisons :

- recouvrement axial : liaison σ

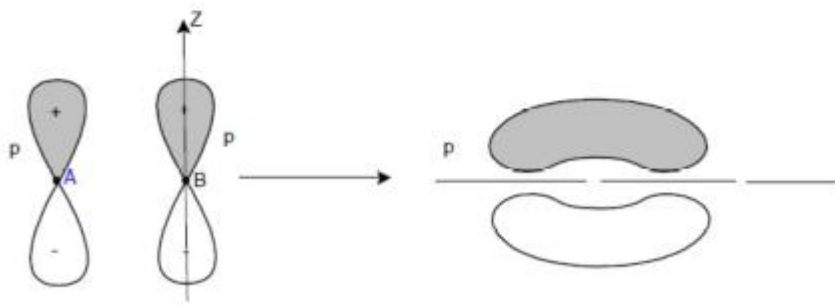
c'est un recouvrement de deux orbitales s, ou d'une orbitale s et d'une orbitale p, ou encore de deux orbitales p coaxiales, les O.M ainsi formées sont appelées orbitales σ , le recouvrement axial donne naissance de deux O.M sigma (σ , σ^*) il y a une libre rotation autour de la liaison σ .



Recouvrement Axial formation de la liaison σ

- Recouvrement Latéral : liaison π

Il concerne les orbitales p dont les axes sont parallèles, ce recouvrement conduit à une orbitales π . les liaisons correspondantes sont plus faibles que les liaisons σ , en l'absence de symétrie axiale des O.M, les liaisons π ne permettent pas la rotation autour de la liaison π .

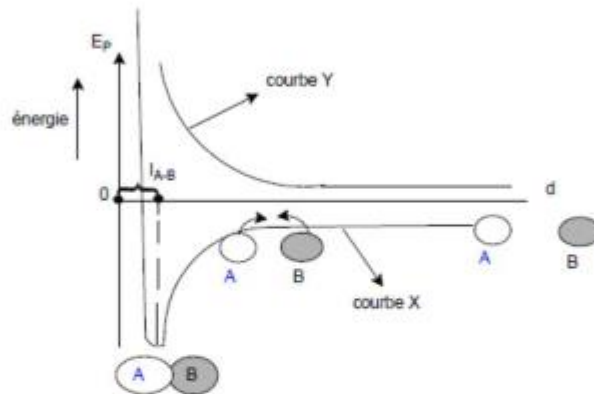


Recouvrement Latéral formation de la liaison π

b- Aspect énergétique



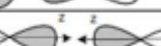



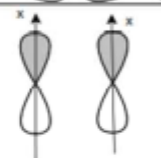
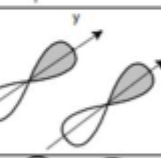


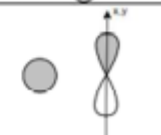
Lorsque les atomes A et B sont loin (sans interaction) l'énergie est nulle, par convention on dit que les atomes sont à l'infini l'un de l'autre. Par contre lorsque les atomes A et B sont rapprochés ils entrent en interaction, l'énergie d'interaction à ce moment sera égale à la somme de :

- l'énergie d'attraction : noyau de A (ou B) avec les électrons de l'atome A (ou B)
- l'énergie de répulsions : noyau A-noyau B et électrons A-électron B



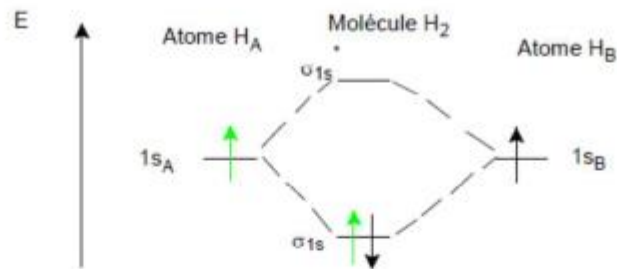
Énergie du système constitué de deux atomes A et B en fonction de la distance d internucléaire

Tableau 6.2- Les différents type d'orbitales moléculaires.

Type d'orbitale moléculaire	Symbole	Orbitales atomiques	Schéma d'orbitale moléculaire
Sigma liante	σ	$ns+ns$	
		$ns+np_z$	
		np_z+np_z	
Sigma antiliante	σ^*	$ns+ns$	
		$ns-np_z$	
		np_z-np_z	
Pi liante	π_x	$np_x + np_x$	
	π_y	$np_y + np_y$	
Pi antiliante	π_x^*	$np_x - np_x$	
	π_y^*	$np_y - np_y$	
Non-liante	NL	$ns+np_{x,y}$	

Exemple :

Molécule de H₂

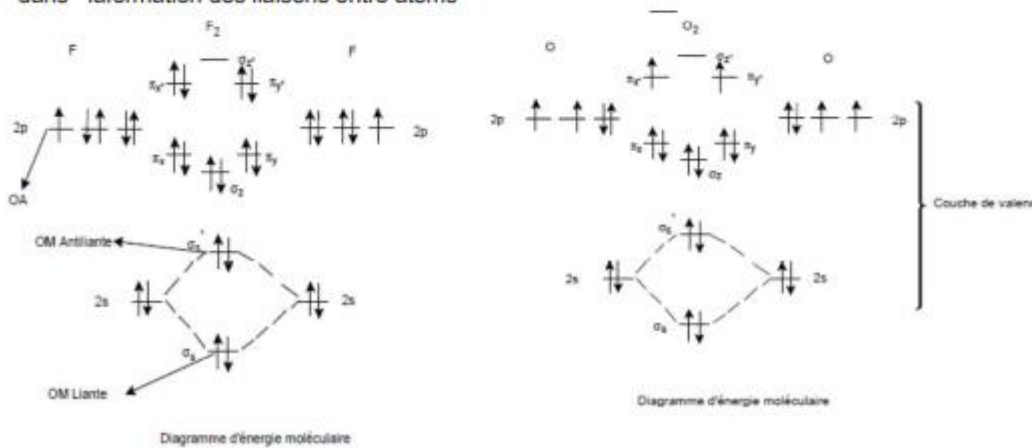


6.13 Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro- nucléaires :

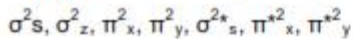
a- Diagramme énergétique des molécules

Diagramme énergétique des molécules diatomiques homo-nucléaires :

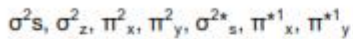
C'est des molécules composés de deux atomes identiques A₂ prenons le cas Des molécules F₂, O₂, et N₂ dans ces trois molécules diatomiques homo-nucléaires, une simple liaison F-F, double liaison O=O et triple liaison N≡N, notons qu'on s'intéresse uniquement aux électrons de valence car les électrons interne n'intervienne pas dans la formation des liaisons entre atomes



La distribution des électrons entre les O.M peut se résumer dans la configuration électronique moléculaire pour la molécule de F_2 :

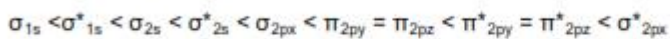


De même pour la molécule de l' O_2



Remarque :

Dans le cas des molécules diatomique homo-nucléaire A_2 , l'ordre des niveaux d'énergie est le suivant :



Mais, dans les molécules légères telles que : (N_2 , C_2 , B_2 ...etc) la différence d'énergie des orbitales σ_{2s} et σ_{2px} est faible, il y'a interaction (corrélation) entre σ^*_{2s} - σ_{2px} , ce qui rend

l'énergie de l'orbitale σ_{2px} supérieure à celle de l'orbitale π_{2py} et π_{2pz} .

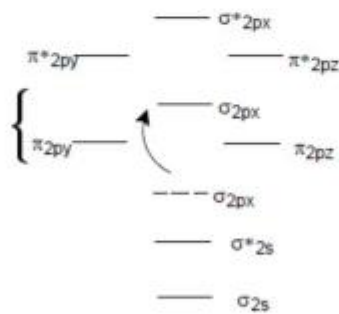
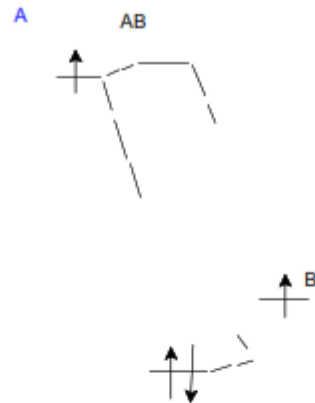


Diagramme énergétique des molécules diatomiques hétéro-nucléaires

:

On a affaire à deux atomes différents A et B donc les deux atomes ne donnent pas des OA de mêmes types, ainsi que les niveaux d'énergie des OA qui ne sont pas les mêmes. En générale, plus un élément est électro-négatif plus ses niveaux d'énergie atomique sont bas on le met à droite.



Prenons comme exemple le cas de la molécule de HF :

Dans le cas de cette molécule, seule les niveaux 1s de H et 2p de F dont les énergies sont voisine participent à la formation de la liaison l'orbitale atomique de l'H ne peut recouvrir d'une façon co-axiale qu'une seule orbitale 2p de l'atome de fluore F qui est $2p_z$

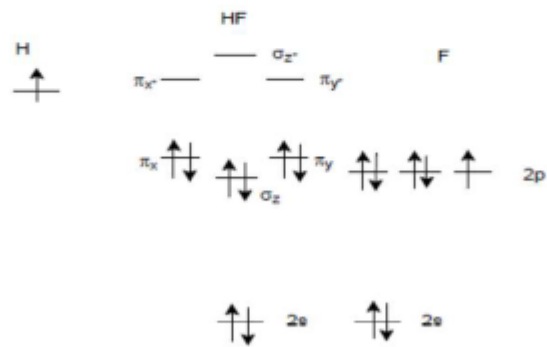


Diagramme d'énergie moléculaire

b- Ordre de liaison OL

D'une manière générale l'ordre de liaison est égale à la moitié de la différence entre le nombre d'électron liants (n) et le nombre d'électron antiliants (n*)

$$\text{Ordre de liaisons (OL)} = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

$$F_2 : \text{O.L} = \frac{1}{2} (8 - 6) = 1$$

$$O_2 : \text{O.L} = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2$$

C° Nature de liaison : cet ordre est général, il contient à la fois le nombre de liaison σ et π

Dans le cas où O.L = 1 : une simple liaison est obligatoirement une liaison σ

Dans le cas où O.L = 2 une double liaison est formée d'une liaison σ et une liaison π

Dans le cas où O.L = 3 une triple liaison est constituée d'une liaison σ et deux liaison π_x, π_y .

Dans le cas où O.L = 0 : cette molécule hypothétique ne peut pas exister car l'ordre de liaison est nul donc pas de formation de liaison

- pour les liaisons σ :

$$\text{O.L} = \frac{1}{2} [n(\sigma) - n^*(\sigma^*)]$$

- pour les liaisons π :

$$\text{O.L} = \frac{1}{2} [n(\pi) - n^*(\pi^*)]$$

Stabilité de liaison et de molécules :

Plus l'ordre de liaison est important (valeur élevée) plus la molécule est stable, une molécule qui possède un O.L qui est égale à 1 est moins stable qu'une molécule avec un O.L = 2

Exemple :

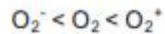
Pour les trois molécules suivantes on a :

$$\text{O.L} (O_2) = \frac{1}{2} [(8) - (4)] = 2$$

$$\text{O.L} (O_2^+) = \frac{1}{2} [(8) - (3)] = 2,5$$

$$\text{O.L} (O_2^-) = \frac{1}{2} [(8) - (5)] = 1,5$$

Donc d'après les valeurs de l'O.L, on classe la stabilité des molécules selon l'ordre croissant suivant :



D- Propriétés magnétiques

L'existence d'interactions entre une molécule donnée et un champ magnétique est liée au mouvement d'é dans les atomes, ces électrons en mouvement sont assimilables à un aimant qui interagit avec le champ magnétique existant.

Diamagnétisme :

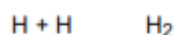
Lorsqu'une molécule comporte un nombre pair d'électrons on dit qu'ils sont appariés en doublets associant deux électrons dont le nombre de spin est opposé (pas d'électron célibataire) il en résulte un moment magnétique global (total) nul exemple : H_2 , Cl_2 , F_2 , H_2O ...etc. ($M_s = \sum m_{\uparrow\downarrow} < 0$ avec M_s le nombre total de spin

Paramagnétisme :

Si par contre une molécule possède un nombre d'électrons impair (c-à-d des électrons célibataires) le moment magnétique total de la molécule n'est pas nul la matière ainsi est paramagnétique. ($M_s = \sum m_{\uparrow\downarrow} > 0$

6.1. La formation d'une molécule et la liaison chimique

Considérons un cas simple, une molécule à deux atomes et prenons le dihydrogène H_2 . Analysons ensuite les diverses interactions qui peuvent se présenter lors de la formation de cette molécule. Cette molécule est formée de deux atomes; elle répond à une réaction de formation:



6.1.1. Description de la formation de la molécule de dihydrogène

a) Au départ, les deux atomes d'hydrogène sont à grande distance, ils n'interagissent pas. Chaque atome est dans son état fondamental $1s$, et possède une forme sphérique. L'électron de chacun d'eux, de par sa nature ondulatoire, occupe un volume atomique de forme sphérique associé à l'état fondamental $1s$.

b) Lorsque ces deux atomes se rapprochent, de nouvelles interactions se manifestent. Ainsi le noyau (le proton) du premier atome exerce une force d'attraction coulombienne sur l'électron du second atome. Réciproquement, le second proton influence l'électron du premier.

On obtient ainsi une double interaction coulombienne stabilisante "électron-proton" qui entraîne une déformation du nuage électronique de chaque atome. On dit que le nuage électronique de chaque atome se polarise. L'énergie de ce système diminue, le système est plus stable.

c) La compétition entre ces diverses composantes va entraîner la formation de la molécule si les contributions attractives l'emportent. Dans ce cas, les deux atomes se rapprochent en se stabilisant, jusqu'à une interdistance minimale entre les noyaux, que nous appelons la distance d'équilibre ou longueur de liaison.

d) Pour des distances plus courtes, les répulsions coulombiennes entre les noyaux et entre les électrons l'emportent sur la stabilisation "proton-électron" et l'énergie du système remonte de manière importante.

